

A. E. CZICZIBABIN

PODSTAWY CHEMII ORGANICZNEJ

TOM I

WARSZAWA 1957

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

Титул oryginalu

А. Е. ЧИЧИБАБИН
ОСНОВНЫЕ НАЧАЛА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том I

Издание шестое
Москва - Ленинград 1954

Redaktor

TERESA BISANZ

Tłumaczyli:

JAROSŁAW BÜHM, JERZY CIECHANOWSKI
JANUSZ DĄBROWSKI, JÓZEF HURWIC
JULIAN ROTNICKI

ERRATA

Str.	Wiersz od od góry dołu		Jest	Powinno być
31	2		450°	550°
31	3		750°	700°
31		18	550—900°	850—900°
35		6	mniejszy, niż jest w rzeczywistości.	mniej z dokładnością do 0,005°.
57		15	i $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{CH}_3$	i $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
59		14	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
73	20		cząstek	cząsteczek
96	4		$\chi_M = 7\chi_C + 5\chi_H + \chi_O + \chi_{Cl} + \lambda_{C_I} +$	$\chi_M = 7\chi_C + 5\chi_H + \chi_O + \chi_{Cl} + 6\lambda_{C_I} +$
97	10		Wzorom związków organicznych	W metanie atom węgla przejawia
			Berkenheim nadawał następującą	w pełni swą wartościowość ujemną,
153		14	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
169		8	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2.$	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2.$
173		7	200—300 atm.	200—700 atm.
176	3		$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CCl}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CCl}}-\text{CH}_3$
178	w tablicy kol. 4. wiersz 3.		0,882	0,782
207		2	(str. 58)	(str. 581)
213	15		$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{SO}_2 \\ \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{SO}_2 \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$
217		9	$\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{R}''}{\text{C}}-\text{O}\cdot + \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{C}}-\text{O}\cdot + \\ \\ \text{R}'' \end{array}$
223		12	$+ \text{R}-\text{J} \rightarrow \text{R}-\text{PO}(\text{OR})_2 +$	$+ \text{R}'-\text{J} \rightarrow \text{R}'-\text{PO}(\text{OR})_2 +$
243		3	smoły	żywice
258	15		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
258		18	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
277	2		$\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$
286	9		aminową	iminową
307	10		$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$
310		15	SiH_3Cl i $\text{SiCl}_4.$	SiHCl_3 i $\text{SiCl}_4.$
326	1		$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{C} \\ // \\ \text{S} \end{array} \text{R}-\text{M} + \text{JSg} \rightarrow$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{C} \\ // \\ \text{S} \end{array} + \text{R}-\text{MgJ} \rightarrow$

OD WYDAWNICTWA

W polskiej literaturze naukowej od dłuższego czasu odczuwa się brak nowoczesnego podręcznika chemii organicznej. Książki z tego zakresu wydane dotychczas są już przestarzałe, a przy tym nakłady ich przeważnie są już wyczerpane. Wydanie tomu I „Podstawy chemii organicznej” A. E. Cziczibabina ma na celu częściowe wypełnienie tej luki.

Książka „Podstawy chemii organicznej”, napisana przez wybitnego, nieżyjącego już chemika-badacza i dydaktyka A. E. Cziczibabina (1871—1945), ma wieloletnie tradycje w radzieckiej literaturze podręcznikowej. Pod względem układu metodycznego, doboru materiału oraz ujęcia teoretycznego podręcznik Cziczibabina uchodził za jeden z najlepszych w światowej literaturze chemicznej. Biorąc pod uwagę wybitne walory dydaktyczne książki radzieckie Państwowe Wydawnictwo Naukowo-techniczne Literatury Chemicznej uznało za celowe wznowienie podręcznika, którego ostatnie wydanie (IV) ukazało się 20 lat temu. Ze względu jednak na duży postęp, dokonany w chemii organicznej, konieczne było unowocześnienie i uzupełnienie podręcznika. Nowe wydanie (V) zostało opracowane przez zespół wybitnych chemików radzieckich, w którego skład weszli: O. A. Reutow (wstęp teoretyczny), Ch. S. Bagdasarjan (polimeryzacja związków nienasyconych), A. J. Kitajgorodski (rentgenowska analiza strukturalna), M. N. Kołosow (szeregi przestrzenne i przemiany Waldena), B. M. Stiepanienko i A. A. Striepichiejew (węglowodany) i M. M. Botwinnik (aminokwasy). Redaktorem był P. G. Sjergiejew — uczeń Cziczibabina.

Szóste wydanie podręcznika (1954 r.), na którym oparty jest przekład polski, całkowicie odpowiada współczesnemu stanowi chemii organicznej. Dużo miejsca w książce poświęcono nowoczesnej, elektronowej teorii budowy związków organicznych. W części szczegółowej uwzględniono ważniejsze osiągnięcia przemysłowe.

Książka stanowi przede wszystkim podręcznik akademicki, ze względu jednak na swój zakres może służyć nie tylko studentom, lecz i pracownikom naukowym do pogłębienia i rozszerzenia wiadomości z dziedziny chemii organicznej.

Pierwszy tom książki obejmuje chemię związków alifatycznych, drugi ma się ukazać w Związku Radzieckim w najbliższej przyszłości.

SPIS RZECZY

Od Wydawnictwa

WSTĘP

	str.
Chemia organiczna, jej powstanie i rozwój	7
Źródła otrzymywania substancji organicznych	20
Najprostsze metody badań substancji organicznych	25
Rozwój teorii chemii organicznej w XIX w. przed powstaniem teorii Butlerowa	37
Teoria budowy związków chemicznych Butlerowa	45
Pojęcie więzi atomów w cząsteczce	53
Problem wpływu wzajemnego atomów w cząsteczkach	65
Rozwój teorii Butlerowa (teoria stereochemiczna)	69
Przyczyny różnorodności związków organicznych	75
Metody ustalania budowy cząsteczek	75
Klasyfikacja związków organicznych	80

WSPÓŁCZESNY STAN TEORII BUDOWY CZĄSTECZEK

Współczesne metody fizyczne badania związków organicznych	86
Koncepcje elektronowe w chemii organicznej	96
Typy wiązań chemicznych	100
Budowa powłoki elektronowej atomu z punktu widzenia mechaniki kwan- towej	112
Elektronowa interpretacja pojedynczych i wielokrotnych wiązań między atomami węgla	115
Wiązanie między atomami węgla w związkach aromatycznych	119
Współczesne poglądy na budowę chemiczną i wpływ wzajemny atomów w cząsteczkach	122
O teorii rezonansu Paulinga i teorii mezomerii Ingolda	137
Charakterystyczne własności związków organicznych i cechy szczególne reakcji organicznych	141
Znaczenie teorii budowy chemicznej Butlerowa dla rozwoju chemii orga- nicznej i przemysłu organicznego	147

Część pierwsza

ZWIĄZKI ACYKLICZNE (ALIFATYCZNE, CZYLI TŁUSZCZOWE)

WĘGLOWODORY NASYCONY (PARAFINY, CZYLI ALKANY)	153
<i>Ropa naftowa i produkty jej przerobu</i>	169
<i>Materiały pędne</i>	171
<i>Synteza węglowodorów z tlenku węgla i wodoru</i>	172
<i>Uptywnianie paliwa stałego</i>	173

	str.
Pochodne chlorowcowe węglowodorów nasyconych	174
Pochodne jednochlorowcowe, czyli halogenki alkilowe (chlorowcoalkany)	174
Pochodne dwuchlorowcowe	182
Pochodne wielochlorowcowe	185

JEDNOFUNKCYJNE POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH

Jednowodorotlenowe alkohole nasycone	189
<i>Własności kwasowe produktów przyłączenia soli do alkoholu</i>	201
<i>Fermentacja alkoholowa</i>	206
Etery	212
<i>Związki oksoniowe</i>	215
Organiczne związki nadtlenu	216
Estry kwasów nieorganicznych	219
Aldehydy i ketony	224
Nitrowęglowodory	246
Aminy	252
Czwartorzędowe zasady amoniowe	259
Nasycone kwasy jednokarboksylowe szeregu alifatycznego	260
<i>Mydła</i>	275
Pochodne jednokarboksylowych kwasów tłuszczowych	276
Halogenki kwasów	278
Bezwodniki kwasów	279
Nadtlenki kwasów i nadkwasy organiczne	280
Estry kwasów jednokarboksylowych	281
Ortoestry	283
Amidy	284
Amidyny	286
Kwasy hydroksamowe	288
Hydrazydy i azydki kwasów	288
Nitryle i izonitryle (cyjanki i izocyjanki)	289
Pochodne węglowodorów nasyconych zawierające siarkę	295
Tioalkohole (merkaptany)	295
Tioetery (siarczki alkilowe)	297
Związki sulfoniowe	300
Kwasy sulfonowe	301
Kwasy sulfinowe	302
Kwasy tiosulfonowe	303
Pochodne węglowodorów nasyconych zawierające selen i tellur	303
Pochodne węglowodorów nasyconych zawierające fosfor, arsen, antymon i bizmut	304
Pochodne węglowodorów nasyconych zawierające krzem	309
<i>Stereoizomeria związków z asymetrycznymi atomami niewęglowymi</i>	313
Związki metaloorganiczne	315

WĘGLOWODORY NIENASYCONE SZEREGU ALIFATYCZNEGO
I ICH POCHODNE JEDNOFUNKCYJNE

	str.
Węglowodory szeregu etylenowego (olefiny, czyli alkeny)	328
Węglowodory szeregu acetylenowego (alkiny)	342
Węglowodory z dwoma podwójnymi wiązaniami (alkadieny)	351
<i>Kauczuk</i>	359
Węglowodory z wieloma wiązaniami podwójnymi (polieny)	61
Węglowodory z wiązaniem podwójnym i potrójnym oraz z dwoma wiązaniami potrójnymi (alkeniny i alkadiiny)	362
<i>Przeróbka chemiczna węglowodorów ropy naftowej</i>	364
<i>Polimeryzacja związków nienasyconych</i>	371
<i>Kauczuk syntetyczny</i>	378
<i>Charakter związków nienasyconych</i>	383
<i>Stereochemia pochodnych etylenu</i>	386
Chlorowcopochodne węglowodorów szeregu etylenu i acetyleny	390
Alkohole i etery nienasycone	396
Aldehydy i ketony nienasycone	401
Keteny	405
Nienasycone kwasy jednokarboksylowe	408
Kwasy nienasycone o wzorze ogólnym $C_nH_{2n-2}O_2$	408
Kwasy nienasycone o wzorze ogólnym $C_nH_{2n-4}O_2$	415
<i>Acetylen jako surowiec w przemysłowej syntezie organicznej</i>	416

WIELOPODSTAWIONE POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH
I NIENASYCONYCH

Alkohole dwuwodorotlenowe (glikole)	423
Alkohole dwuwodorotlenowe nienasycone	433
Alkohole trójwodorotlenowe (gliceryny)	434
<i>Tłuszcze</i>	439
Alkohole wielowodorotlenowe	442
Polialdehydy i poliketony	443
Dwualdehydy	443
Dwuketony	445
Związki wielopodstawione zawierające azot, siarkę i inne pierwiastki	450
Kwasy wielokarboksylowe	454
Nasycone kwasy dwukarboksylowe	454
Nasycone kwasy trójkarboksylowe	466
Kwasy dwukarboksylowe z wiązaniami podwójnymi	466
Kwasy dwukarboksylowe z wiązaniem potrójnym	473
<i>Zależność między budową i własnościami fizycznymi</i>	474
<i>Molowe ciepła spalania i ciepła tworzenia związków organicznych</i>	477
<i>Objętości molowe i ciężary właściwe</i>	478
<i>Refrakcja molowa</i>	479
<i>Skრęcność magnetyczna płaszczyzny polaryzacji</i>	482
<i>Napięcie powierzchniowe i parachora</i>	483

	str.
ZWIĄZKI O FUNKCJI MIESZANEJ	
Związki zawierające chlorowec i tlen	485
Chlorowcoalkohole i chlorowcoetery	485
Chlorowcoaldehydy i chlorowcoketony	486
Chlorowcokwasy	490
Znaczenie chlorowcokwasów w badaniach stereochemicznych	494
Hydroksykwas	496
Dwuwodorotlenowe hydroksykwas	496
Reakcje polikondensacji	504
Wielohydroksylowe kwasy jednokarboksylowe	507
Trójhdroksylowe kwasy dwukarboksylowe	509
Czterohydroksylowe kwasy dwukarboksylowe	510
Rozdzielanie substancji optycznie nieczynnych na antypody optyczne	516
Synteza asymetryczna	518
Wielohydroksylowe hydroksykwas	523
Hydroksykwas nienasycone	524
Aldehydo- i ketonokwas	525
Aldehydokwas	525
α -Ketonokwas	526
β -Ketonokwas	527
Kondensacja estrów	528
Tautomeria keto-enolowa	531
γ -Ketonokwas	539
Ketony dwukarboksylowe	539
Hydroksyaldehydy i hydroksyketony. Węglowodany (cukry)	541
Węglowodany proste, czyli cukry proste (monosacharydy, czyli monozy)	542
Węglowodany złożone, czyli cukry złożone (polisacharydy, czyli poliozy)	593
Oligosacharydy	595
Wyższe poliozy, czyli wyższe polisacharydy	613
Ketonoaldehydy (aldehydoketony)	645
Metoda analizy rentgenowskiej w chemii organicznej	646
Własności elektryczne cząsteczek. Moment dipolowy	655
Metody spektroskopowe badania substancji organicznych	661
Aminoalkohole	665
Aminoaldehydy i aminoketony	668
Związki dwuazowe szeregu alifatycznego	669
Aminokwas	673
Aminokwas jednokarboksylowe	673
Kwasy karboksylowe z jedną grupą aminową	684
Aminokwas dwukarboksylowe	686
Dwuaminokwas jednokarboksylowe	688
Aminokwas zawierające inne grupy funkcyjne	689
Polipeptydy	691
Pierścieniowe bezwodniki aminokwasów (2,5-dwuketopiperazyny)	697
Szeregi steryczne i przekształcenie Waldena	700
Ciała białkowe (proteiny)	705
Elementy strukturalne ciał białkowych	711
Teorie budowy ciał białkowych	713
Klasyfikacja ciał białkowych	718

	str.
Synteza białek	721
Powstawanie białek w organizmie zwierzęcym	723
Wykorzystanie ciał białkowych w przemyśle	723
Masy i włókna poliamidowe	724

ZWIĄZKI CYJANU

Cyjan	726
Cyjanowodór (kwas pruski) i jego sole	727
Chlorowcowe związki cyjanu	730
Cyjanamid	731
Kwas cyjanowy i izocyjanowy	732
Kwas tiocyjanowy (rodanowodorowy) i olejki gorczyczne	734
Kwas piorunowy	737
Polimery kwasu cyjanowego	738

POCHODNE KWASU WĘGLOWEGO

Halogenki kwasu węglowego	742
Estry kwasu węglowego	745
Pochodne kwasu węglowego zawierające siarkę	745
Pochodne kwasu węglowego zawierające azot	748
Mocznik i jego pochodne	750
Pochodne kwasu węglowego i hydrazyny	760
Żywice karbamidowe i masy plastyczne	760

WSTĘP

CHEMIA ORGANICZNA, JEJ POWSTANIE I ROZWÓJ

Przedmiotem badań chemii organicznej są związki węgla, zwane substancjami organicznymi, i dlatego chemię związków węgla nazywamy *chemią organiczną*. Należy jednak pamiętać, iż niektóre najprostsze związki węgla, jak np. potaż, marmur itd., są tak podobne do typowych substancji nieorganicznych, że omawia się je zazwyczaj w kursie chemii nieorganicznej (ogólnej). Liczba takich związków jest zresztą bardzo niewielka.

Chemię organiczną można również określić jako chemię węglowodorów i ich pochodnych*. Chociaż sformułowanie to lepiej odzwierciedla treść chemii organicznej, nie pozwala jednak na przeprowadzenie wyraźnej granicy między substancjami organicznymi a nieorganicznymi, gdyż pojęcie „pochodne węglowodorów” obejmuje pewne związki, które są przedmiotem badań zarówno chemii organicznej, jak i nieorganicznej. Na przykład potaż i marmur, będące pochodnymi kwasu węglowego, można traktować jako pochodne węglowodoru *metanu*, przez utlenienie którego otrzymuje się kwas węglowy.

Chemia organiczna jako nauka ukształtowała się w XIX stuleciu; jednak nie ulega wątpliwości, że znajomość substancji organicznych i stosowanie ich do celów praktycznych zostały zapoczątkowane w zamierzchłej przeszłości.

Jedynym kwasem znanym w starożytności był *ocet*, czyli roztwór wodny kwasu octowego. Działając octem na alkalia otrzymano po raz pierwszy „sztuczne” sole. Pierwszymi odczynnikami były: wyciąg z galasówek i sok owoców granatu. Narody starożytne znały również prymitywny sposób destylacji, który stosowano do otrzymywania terpentyny; Galowie i Germanie znali sposób warzenia mydła. Jeszcze w epoce przedhistorycznej znana była fermentacja soku gronowego; w Egipcie, Galii i Germanii umiano warzyć piwo, a narody słowiańskie od dawna wykorzystywały fermentację do otrzymywania napoju alkoholowego z miodu.

W Indiach, Fenicji i Egipcie bardzo rozwinięta była sztuka barwienia za pomocą substancji organicznych. Poza tym w starożytności używano

* Określenie to zostało podane przez Schorlemmera.

takich substancji organicznych, jak: oleje, tłuszcze, cukier, skrobia, guma arabska, żywice, indygo itp.

W owych czasach ludzie starali się otrzymywać i przerabiać tylko te substancje, które były potrzebne do zaspokojenia ich bezpośrednich potrzeb. Dlatego najdawniejszy okres rozwoju wiedzy chemicznej określa się zazwyczaj jako okres rozwoju chemii praktycznej. Chemia jako nauka nie istniała w starożytności, gdyż znanych w owym czasie faktów nie wystarczyło do przeprowadzenia uogólnień. Braki w zakresie materiału faktycznego wywarły swój wpływ na koncepcje „przyrodniczo-filozoficzne” i hipotezy starożytnych, m. in. na ich poglądy o substancji i jej przemianach. Pojęcie określonej (czystej) substancji nie zrodziło się jeszcze. Starożytni nie potrafili otrzymywać substancji w stanie dostatecznie czystym. W związku z tym przyjmowali, że jedna i ta sama substancja może zmieniać swe własności w dość szerokich granicach. Stąd wypływał wniosek, iż substancjom można nadawać różne własności (lub też pozbawiać je tych własności) i w ten sposób otrzymywać jedne substancje z drugih.

Na tych błędnych pojęciach, dotyczących substancji i ich przemian, oparte były poglądy o charakterze filozoficznym, które na przestrzeni wielu wieków panowały w umysłach ludzkich. W najbardziej jasnej formie poglądy te wyrażone zostały w opracowanym przez E m p e d o k l e s a, a następnie przez A r y s t o t e l e s a systemie filozoficznym, u którego podstaw leży koncepcja tzw. *korzeni filozoficznych* lub *żywiołów materii*.

Zgodnie z nauką Arystotelesa przyjmowano, iż wszystkie substancje składają się z czterech żywiołów: *ziemi, wody, powietrza i ognia*, które łącznie tworzą materię. Jednocześnie jednak pojęcie żywiołów filozoficznych nie miało znaczenia konkretnie materialnego. Były to po prostu wyabstrahowane określenia jakości i własności substancji materialnych, zwłaszcza tych własności, które uważane były za najbardziej istotne, czyli pierwotne, tj. ciepło, zimno, wilgoć i suchość. Przyjmowano, że własności pierwotne można otrzymać przez skojarzenie żywiołów filozoficznych (tak np. ogień i powietrze dają ciepło, ogień i ziemia — suchość, ziemia i woda — zimno, woda i powietrze — wilgoć). Wreszcie twierdzono, że przez kojarzenie własności pierwotnych w różnych proporcjach można nadawać substancjom wszystkie pozostałe własności.

Okres rozwoju wiedzy chemicznej w wiekach średnich (mniej więcej do XVI w.) nazywamy okresem *alchemii*.

W okresie tym teoretyczne poglądy dotyczące przemian substancji pokrywały się z poglądami Arystotelesa, a jego nauka o żywiołach otoczona była ogólnym uznaniem i niemalże czcią. Wraz z procesem rozszerzania

i konkretyzowania wiadomości dotyczących ciał i ich własności powstała potrzeba bardziej „zmaterializowanych” żywiołów. Wówczas obok żywiołów filozoficznych zaczęto mówić o nowych „żywiołach” alchemików *rtęci, siarce i soli*. Jednak i te „pierwiastki” nie oznaczały określonych substancji, lecz jedynie własności, które uważane były za szczególnie ważne: rtęć oznaczała własności metaliczne i lotność, siarka — zdolność palenia i zabarwienie, sól — rozpuszczalność, smak i inne własności ciał o charakterze soli.

Podobnie jak Arystoteles alchemicy przypuszczali, iż za pomocą odpowiednich metod można przekształcać substancje, stopniowo nadając jednej substancji własności drugiej.

Jak alchemicy wyobrażali sobie naturę substancji i charakter ich przemian, można przekonać się z następujących tekstów:

„Natura miedzi: miedź jest to metal nieczysty i niedoskonały, składa się z rtęci nieczystej, nietrwałej, ziemistej, czerwonej, bez połysku i palnej. To samo co do siarki. Miedzi brakuje trwałości, czystości i wagi. Zbyt dużo w niej elementu ziemistego, niepalnego i nieczystej barwy” (Roger Bacon, XII w.).

„Weź rtęć i uczyni ją gęstą przez dodanie niepalnej siarki. Uczyni przez to jej naturę białą i wtedy położywszy ją na miedź ujrzysz, że miedź zbieleje. Jeżeli uczyni jej naturę czerwoną, to i miedź też poczerwienieje, a po ogrzaniu zrobi się złoto” (z księgi „Turba philosophorum”).

Jak wiadomo, alchemicy dążyli do przekształcenia metali nieszlachetnych w szlachetne i w ostatecznej konsekwencji — w metal najszlachetniejszy: *złoto*. Wydawało im się, iż za pomocą rozmaitych operacji, zwłaszcza zaś przez działanie osobliwej substancji, będącej nośnikiem własności szlachetnych i zwanej najczęściej „kamieniem filozoficznym”, można metalom nieszlachetnym nadawać stopniowo własności metali szlachetnych.

Ponieważ uważano, że na przemiany ciał szczególny wpływ wywiera charakter wykonywanych operacji, więc nauka o substancjach usystematyzowana była nie według samych substancji, lecz według tych operacji. Nauka o substancjach obejmowała takie działy, jak prażenie, gnicie, rektyfikacja, fermentacja i in. Należy przy tym zaznaczyć, że alchemicy, podobnie jak starożytni, nie widzieli różnicy między substancjami nieorganicznymi i organicznymi.

W okresie alchemii osiągnięto znacznie większe sukcesy w badaniach substancji nieorganicznych niż organicznych, o których wiedzano niewiele więcej niż w starożytności. Pewien postęp osiągnięto dzięki zastosowaniu udoskonalonych metod destylacji. Tą drogą wyodrębniono m. in. kilka olejków eterycznych oraz otrzymano stężony spirytus, który uważano za

jedną z substancji mogących służyć do otrzymania kamienia filozoficznego.

W okresie tym panowało przekonanie, że spirytus jest najsilniej działającym lekarstwem i dlatego nazywano go „aqua vitae” (woda życia).

Raymond L u l l i, który opisał kilka metod otrzymywania steżonego spirytusu, twierdził, że spirytus może przywracać młodość starcom.

Ogólnie biorąc, okres alchemii, który trwał kilka wieków, charakteryzuje zastój w rozwoju chemii, podobnie jak w całym przyrodoznawstwie. Powodem tego zastoju był skrajnie niski poziom produkcji w średniowieczu, niepodzielne panowanie kościoła katolickiego oraz reakcyjna ideologia klas panujących.

Poszukiwania kamienia filozoficznego były niemal że jedynym przedmiotem badań chemicznych w średniowieczu. Dopiero w XVI w. chemia zaczęła rozwijać się w dwóch nowych i całkowicie różnych kierunkach, zapoczątkowanych przez dwóch wybitnych uczonych: A g r y k o ł e, twórcę metalurgii, i P a r a c e l s u s a, twórcę jatrochemii, czyli chemii medycznej.

Można byłoby oczekiwać, że dzięki badaniom jatrochemików chemia organiczna osiągnie w owym okresie znaczne sukcesy. W rzeczywistości jednak nie miało to miejsca, gdyż, w przeciwieństwie do wcześniej powstałych szkół Galena i Avicenny, Paracelsus i jego następcy stosowali w charakterze lekarstw głównie związki metali. Tylko nieliczni spośród jatrochemików próbowali wyodrębnić z różnych substancji pochodzenia organicznego ich czynne pod względem leczniczym części składowe. Prowadząc prace w tym kierunku odkryli oni wiele lotnych olejków eterycznych. Przez suchą destylację drewna otrzymano wtedy ocet drzewny (kwas octowy); za pomocą tej samej metody otrzymano z kamienia winnego zanieczyszczony kwas winowy, a z cukru ołowianego — zanieczyszczony aceton. Przez ogrzewanie bursztynu otrzymano kwas bursztynowy, a z żywicy benzoesowej wyodrębniono kwas benzoesowy. Poza tym przy badaniu działania kwasów na alkohol odkryto eter siarkowy.

Okres jatrochemii nie wniósł wiele cennego materiału ani do teorii, ani do praktyki. Chociaż substancje chemiczne były szeroko stosowane do leczenia chorób, to jednak, jeśli chodzi o poznanie własności substancji, zwłaszcza organicznych, osiągnięto jedynie bardzo-niewielkie rezultaty.

Nieliczne teorie jatrochemików nie miały prawie żadnego znaczenia dla rozwoju chemii.

Substancji nieorganicznych od organicznych nie odróżniano w owym czasie zupełnie. Wszystkie substancje chemiczne klasyfikowano wyłącznie według ich własności fizycznych, o czym przypominają niektóre terminy używane jeszcze obecnie. Oliwę i inne oleje tłuszczowe stawiano w jed-

nym rzędzie z olejem koperwasowym (kwas siarkowy) i olejem kamienia winnego (uwodniony wodorotlenek potasowy); spirytus zaliczano do tej samej kategorii, co chlorek cynowy (*spiritus fumans Libavii*), amoniak (*spiritus cornu cervi*), siarczyn amonu (*spiritus fumans Boylei*) oraz kwas solny (*spiritus salis Glauberanus*). Każdą sól kwasu solnego rozpuszczającą się na powietrzu nazywano masłem; stąd też masło krowie zaliczono do tej samej klasy, co chlorek cynku (*butyrum zinci*), chlorek antymonawy (*butyrum antimonii*) oraz chlorek arsenawy (*butyrum arsenici*). Bezbarwne ciała stałe, rozpuszczalne w wodzie i wykazujące specjalny smak, nazywano *solami*; zaliczano do nich również cukier.

W drugiej połowie XVI w. rozpoczyna się nowy okres w rozwoju chemii. Najwięksi uczeni dochodzą w owym czasie do wniosku, iż chemię należy traktować jako samodzielną gałąź nauk przyrodniczych, że powinna ona być przedmiotem osobnych studiów, nie związanych z utylitarnymi celami alchemii czy też lecznictwa. Chemię należy traktować nie jako służebnicę tej czy innej sztuki lub profesji, lecz jako ważną część wielkiej nauki o przyrodzie; tylko pod tym warunkiem chemia jako nauka może osiągnąć godne uwagi rezultaty.

We wspomnianym okresie zaczyna stopniowo ustalać się określone, choć niedokładne jeszcze pojęcie ciał chemicznie czystych, czyli indywidualnych, pojęcie ciał złożonych i ich części składowych oraz pojęcie pierwiastka chemicznego jako granicy rozkładu wszystkich ciał. Dzięki stopniowemu nagromadzeniu faktów dotyczących substancji i ich stosunków wzajemnych stało się możliwe sformułowanie dwóch ważnych uogólnień.

1. *Substancja określona, czyli „czysta”, ma wiele własności niezmiennych; jeżeli substancja nie jest czysta, to przyczyną tego mogą być wyłącznie domieszki innych substancji, a nie własności niematerialne.*

2. *Pewne substancje są między sobą spokrewnione; daną substancję można otrzymać jedynie z niektórych substancji (bynajmniej nie ze wszystkich) i odwrotnie: substancje te zawsze mogą stanowić źródło otrzymywania danej substancji.*

Opierając się na powyższych rozważaniach angielski uczony, fizyk i chemik, B o y l e pierwszy stworzył koncepcję pierwiastków chemicznych jako granicy rozkładu ciał („Sceptical Chymist”, 1661). Odrzucił on całkowicie hipotetyczne pierwiastki (żywyioły) „filozoficzne”, które jakoby warunkują własności ciał, i doszedł do wniosku, iż główną uwagę należy skierować na te części składowe ciał, które rzeczywiście można wyodrębnić, i w ten sposób przekonać się o ich realnym istnieniu. Jeżeli nie dają się one rozłożyć dalej, to należy traktować je jako pierwiastki. Tak więc liczba pierwiastków nie może być podana *a priori*; ustalić ją można jedynie na podstawie doświadczeń.

Poglądy Boyle'a zdobywały sobie uznanie bardzo powoli i dopiero na początku XVIII w.* zostały ogólnie przyjęte. Do ostatecznego ustalenia pojęcia pierwiastka jako końcowego produktu rozkładu potrzeba było jeszcze około stu lat. Brak było wciąż jeszcze kryterium, które pozwalałoby wnioskować, jakie przemiany ciał należy uważać za łączenie się, a jakie za rozkład, i dlatego substancje złożone można było przyjmować za proste i odwrotnie.

Od końca XVII w. i przez cały prawie wiek XVIII panowała w chemii niepodzielnie *teoria flogistonu*, opracowana przez Bechera i Stahla w celu wytłumaczenia procesów spalania (i w ogóle utleniania) oraz procesów redukcji.

Według teorii flogistonu proces utleniania uważany był za proces rozkładu: np. utlenienie metalu sprowadzało się do rozkładu metalu na tlenek i pewną substancję nieważką, zwaną *flogistonem*. Proces redukcji miał natomiast polegać na łączeniu się. Tak np. uważano, iż podczas wytapiania metali z tlenków (rud) węgiel oddaje swój flogiston (którego ma dużo) rudzie.

Chociaż teoria flogistonu mylnie wyjaśniała fakty, to jednak, zwłaszcza w początkach istnienia, wywarła korzystny wpływ na rozwój chemii, gdyż umożliwiła ujawnienie pokrewieństwa wśród wielkiej liczby substancji i prawidłowo przedstawiła stosunki między wieloma substancjami chemicznymi, dzięki czemu dała jak gdyby nie przewodnią do dalszych badań. Badania doświadczalne reakcji chemicznych zyskały w owym czasie po raz pierwszy pewną podstawę.

Engels w następujący sposób oceniał teorię flogistonu: „Chemia... wyzwołała się od alchemii dzięki teorii flogistonowej”**.

W tym okresie zauważono po raz pierwszy różnicę między typowymi substancjami organicznymi a nieorganicznymi: pierwsze były zazwyczaj złożone i łatwo ulegały przemianom, drugie natomiast — proste i trwałe (np. metale, tlenki, kwasy, sole mineralne itp.). Zgodnie jednak z przyjętym w owym czasie podziałem świata materialnego na trzy królestwa przyrody — królestwo minerałów, roślin i zwierząt — substancje zaczęto klasyfikować według pochodzenia na mineralne, roślinne i zwierzęce. Chemiczy nie mogli się jeszcze zdecydować na nadanie substancjom pochodzenia roślinnego i zwierzęcego wspólnej nazwy substancji organicznych.

* Niemniej jednak większość chemików uznawała w owym czasie również „pierwiastki filozoficzne”. Nauka Arystotelesa pozostawała jak gdyby dogmatem religijnym chemików (jednak uznawanie tego dogmatu nie przeszkadzało temu, iż w praktyce chemicznej kierowano się zupełnie innymi zasadami).

** F. Engels, *Dialektyka przyrody*, Warszawa 1953, KłW, str. 10.

Podział na substancje roślinne, zwierzęce i mineralne spotykamy po raz pierwszy w podręczniku chemii Lémery'ego. Inni chemicy tych czasów próbowali uzasadnić ten podział i odnaleźć przyczynę istnienia różnic między substancjami różnego pochodzenia. Tak np. B e c h e r przyjmował, że „w różnych królestwach przyrody pierwiastki są te same, lecz w substancjach roślinnych i zwierzęcych połączone są w sposób bardziej skomplikowany, zaś w substancjach mineralnych w sposób prostszy“. Drugi autor teorii flogistonowej — S t a h l — tłumaczy istnienie różnic we własnościach ciał ich różnym składem: „w substancjach mineralnych, pisze, przeważa element ziemisty, a w roślinnych i zwierzęcych — element wodny i palny“.

W ciągu całego okresu panowania teorii flogistonu chemia ciał organicznych nie poczyniła żadnych godnych uwagi postępów ani pod względem teoretycznym, ani praktycznym. Badania w dziedzinie związków organicznych prowadzone były wyłącznie dla potrzeb farmacji lub w celu ulepszenia procesów technologicznych, np. procesu barwienia. Już w połowie XVIII w. dzięki nagromadzeniu dużej ilości faktów teoria flogistonu okazuje się nie wystarczająca; teoria ta zaczyna hamować rozwój nauki, utrudnia wykrywanie nowych faktów, a zwłaszcza ich wyjaśnienie. Tak np. w 1785 r. L o w i t z (w Petersburgu) odkrył zjawisko adsorbowania przez węgiel ciał rozpuszczonych w cieczach, będąc jednak pod wpływem teorii flogistonu nie potrafił prawidłowo wyjaśnić tego zjawiska, chociaż wyciągnął z niego ważne wnioski praktyczne.

W 1748 r. genialny uczony rosyjski Ł o m o n o s o w odkrył prawo zachowania materii i zadał tym druzgocący cios teorii flogistonu. W liście do Eulera, wysłanym 5 lipca 1748 r. Łomonosow pisał: „...wszystkie przemiany zachodzące w przyrodzie przebiegają w ten sposób, że ile czego w jednym miejscu przybyło, tyle ubyło w innym. Tak więc, ile substancji przybyło w jednym ciele, tyle ubyło w innym...“.

Odkrycie Łomonosowa oparte było na doskonale przeprowadzonych pracach doświadczalnych, które nie zostały jednakże należycie ocenione przez współczesnych i dopiero po przeszło stu latach wywołały podziw i zachwyt całego świata naukowego. Na szczególną uwagę zasługują doświadczenia, w których badał on proces utleniania metali podczas ogrzewania w naczyniach zamkniętych. Łomonosow zważył naczynie na dokładnej wadze przed i po doświadczeniu i stwierdził, że po reakcji, w której metal uległ utlenieniu, masa naczynia nie zmieniła się. W wyniku swych doświadczeń Łomonosow sprostował rezultaty podobnych badań Boyle'a. Błąd Boyle'a polegał na tym, że po zakończeniu doświadczenia otwierał on naczynie, na skutek czego do wewnątrz dostawało się powietrze i masa naczynia zwiększała się. Na podstawie tego faktu Boyle doszedł do błędnego wniosku, że istnieje w przyrodzie ważka „materia ognia“.

Ze swych prac doświadczalnych Łomonosow wysnuł następujący ważny wniosek: „Doświadczenia te wykazały, że pogląd słynnego Roberta Boyle’a jest błędny“.

Dopiero w siedemnaście lat po tych badaniach Łomonosowa sławny chemik francuski Lavoisier powtórzył doświadczenia Boyle’a i doszedł do tych samych wniosków, co Łomonosow.

Dzięki odkryciu tlenu i wyjaśnieniu jego roli w procesach utleniania teoria flogistonu upadła ostatecznie. Tlen został odkryty w 1774 r. przez Scheelego i, niezależnie od niego, przez Priestleya, jednak obaj ci wybitni eksperymentatorzy byli zdecydowanymi flogistykami i nie mogli się zdobyć na porzucenie tej obalonej już w tym czasie teorii. Właśnie dlatego nie byli oni w stanie wyciągnąć ze swego odkrycia żadnych prawdziwie naukowych wniosków. Tlen przyjmowali za „zdeflogistowane“, czyli „ogniste“ powietrze, w którym proces palenia przebiega bardziej intensywnie niż w zwykłym powietrzu. Priestley i Scheele nie potrafili należycie ocenić wielkiego znaczenia, jakie miało ich odkrycie dotyczące roli tlenu w procesach chemicznych, pomimo że dysponowali ważkimi i przekonującymi faktami. Nawet po tym, jak Lavoisier podał prawidłowe wyjaśnienie zjawisk palenia i, ogólnie biorąc — utleniania, bronili oni wciąż jeszcze swych błędnych poglądów. W związku z tym ciekawym faktem historycznym Engels napisał w swej przedmowie do drugiego tomu „Kapitału“ Marksa: „Zarówno Priestley, jak i Scheele opisywali tlen, nie wiedzieli jednak, co odkryli. «Znajdowali się we władzy» flogistonowych «kategorii, które zastali». Pierwiastek, który miał obalić całą teorię flogistonową i zrewolucjonizować chemię, pozostał w ich ręku czymś zupełnie jałowym. Priestley jednak dał natychmiast znać o swym odkryciu Lavoisierowi w Paryżu; Lavoisier, opierając się na tym nowym fakcie, poddał wtedy badaniom całą chemię flogistonową i odkrył dopiero, że ów nowy rodzaj powietrza jest nowym pierwiastkiem chemicznym i że ze spalającego się ciała nie *wydziela się* podczas spalania tajemniczy flogiston, ale że ów nowoodkryty pierwiastek *łączy się* ze spalającym się ciałem. Dopiero dzięki temu Lavoisier postawił na nogi całą chemię, która w postaci flogistonowej stała aż do owej chwili na głowie. I jeżeli nawet nie odkrył tlenu jednocześnie z dwoma innymi uczonymi i niezależnie od nich — jak utrzymywał później — to pozostaje jednak właściwym *odkrywcą* tlenu, w przeciwieństwie do Priestleya i Scheelego, którzy *otrzymali* go tylko, nie domyślając się nawet, co w rzeczywistości otrzymali“*.

Badania nad procesami utleniania pozwoliły na dokładne ustalenie składu tlenków, zasad, kwasów mineralnych oraz ich soli.

* F. Engels, Przedmowa do: K. Marks, Kapitał, t. 2, Warszawa 1955, KiW, str. 15—16.

W końcu XVIII w. osiągnięto również duże sukcesy w badaniach nad związkami organicznymi, przy czym niektóre z tych badań przeprowadzone były w celach czysto naukowych.

W okresie tym wyodrębniono z roślin szereg bardzo ważnych kwasów organicznych (szczawiowy, cytrynowy, jabłkowy, galusowy, mlekowy) i stwierdzono, że oleje i tłuszcze zawierają wspólną część składową — „słodki składnik tłuszczów“ (glicerynę) itp.

Stopniowo zaczynają się rozwijać badania nad substancjami organicznymi wchodzącymi w skład organizmów zwierzęcych, uprzednio całkowicie zaniedbane. Tak np. z moczu ludzkiego wyodrębniono mocznik i kwas moczowy, zaś z moczu krowiego i końskiego — kwas hipurowy.

Nagromadzenie dość znacznej ilości faktów było poważnym bodźcem do głębszego poznania ciał organicznych. W oparciu o właściwą interpretację procesu spalania *Lavoisier* zbadał dużą liczbę związków organicznych i doszedł do wniosku, że substancje roślinne składają się zazwyczaj z węgla, wodoru i tlenu, gdy tymczasem substancje pochodzenia zwierzęcego zawierają oprócz tych pierwiastków azot i czasem fosfor. Chemiccy w dalszym ciągu stosowali w tym okresie podział na substancje roślinne i zwierzęce biorąc za podstawę wyłącznie wyniki analiz. Jednocześnie widzieli już oni różnicę między substancjami organicznymi a mineralnymi, zarówno pod względem składu, jak też pod względem możliwości łączenia się pierwiastków w mniej lub więcej skomplikowany sposób*.

W miarę rozwoju badań nad substancjami organicznymi wykryto szereg faktów dowodzących, iż nie ma zasadniczych różnic między substancjami pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. W 1818 r. przez utlenienie substancji roślinnej — cukru — otrzymano *kwas mrówkowy*, znany dotychczas jako substancja pochodzenia zwierzęcego; analiza wykazała, że nie zawiera on azotu, obecność którego uważana była za oznakę przynależności do substancji pochodzenia zwierzęcego. W 1817 r. z główek maku wyodrębniono morfinę, zasadę organiczną zawierającą azot. Wkrótce potem wyodrębniono szereg innych alkaloidów; wszystkie one również za-

* Chemia w owym czasie była głównie chemią tlenu i jego związków, toteż badając daną substancję starano się ustalić, czy może ona łączyć się z tlenem, czy też już go zawiera. Część substancji złożonej połączoną z tlenem nazywano *zasadą* lub *rodnikiem*. Na podstawie rezultatów badań chemicy doszli do wniosku, że rodniki substancji mineralnych są proste, natomiast w substancjach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego nie udało się wykryć ani jednego rodnika, który nie zawierałby co najmniej dwóch pierwiastków — węgla i wodoru.

Później okazało się jednak, że tego rodzaju poglądy, dotyczące charakteru rodników substancji nieorganicznych i organicznych, są, ogólnie biorąc, błędne. Tak np. wkrótce odkryto cyjan, rodnik organiczny nie zawierający wodoru; niektóre rodniki nieorganiczne okazały się dość skomplikowane.

wierały azot. Dalej okazało się, że wiele substancji (np. tłuszcze) występuje zarówno w organizmach zwierzęcych, jak roślinnych.

Wszystkie te fakty spowodowały rewizję pojęcia substancji roślinnych i zwierzęcych i wprowadzenie ogólnego pojęcia substancji organicznych.

Pojęcie substancji organicznych oraz chemii organicznej pierwszy sformułował słynny uczoney szwedzki Berzelius*. Przyczyną, która spowodowała wyodrębnienie chemii organicznej jako osobnej gałęzi wiedzy, był fakt, że podczas badań związków organicznych, zazwyczaj złożonych, napotymano znacznie większe trudności niż w przypadku zwykłych substancji nieorganicznych. Chociaż Berzelius stwierdził za pomocą opracowanych przez siebie dokładnych metod analizy, że prawo stałości składu, prawo stosunków wielokrotnych oraz inne prawa stechiometryczne odnoszą się w całej rozciągłości do substancji organicznych, to jednak całkowite poznanie istoty tych substancji wydawało mu się zadaniem nierozwiązalnym; Berzelius uważał, że istnieją głębokie różnice w samej naturze substancji mineralnych i organicznych.

W swym wydanym wielokrotnie podręczniku chemii Berzelius wyraził przekonanie, że „w przyrodzie żywej pierwiastki podlegają innym prawom niż w martwej” oraz że substancje organiczne nie mogą powstawać pod wpływem działania zwykłych sił fizycznych i chemicznych, lecz że do ich powstania niezbędne jest działanie „siły życiowej”. Chemię organiczną określał jako „chemię substancji roślinnych i zwierzęcych, czyli substancji powstających w wyniku działania siły życiowej”. Lecz już wkrótce dodał on do tego określenia uzupełnienie: „... oraz substancji, które mogą być otrzymane z nich za pomocą przemian chemicznych”, ponieważ w międzyczasie otrzymano „drogą sztuczną” szereg nowych związków z substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Tak więc przyjmowano, że chemicy mogą otrzymywać nowe substancje organiczne z istniejących już, lecz że do pierwotnego wytworzenia tych ostatnich konieczne jest działanie „siły życiowej organizmów”***.

Tego rodzaju poglądy Berzeliusa i innych witalistów (z łac. *vita* — życie) co do pochodzenia i istoty związków organicznych były zdecydowanie błędne, idealistyczne; dowiódł tego cały późniejszy rozwój chemii organicznej.

Już w 1824 r. uczeń Berzeliusa Wöhler zsyntetyzował *kwasiurowy*, substancję organiczną pochodzenia roślinnego, występującą za-

* Jons Jakob Berzelius (1779—1848), twórca dualistycznej teorii elektrochemicznej i teorii rodników organicznych. Ułożył tablicę ciężarów atomowych pierwiastków znanych w owym czasie.

** Pierwotne dosłowne znaczenie określenia „substancja organiczna” związane było z mylnym twierdzeniem, iż substancja taka może być otrzymana wyłącznie przy udziale „siły życiowej” organizmów roślinnych lub zwierzęcych.

zwyczaj w dużych ilościach w wodorostach, grzybach, paprociach i szczawiu. Kwas szczawiowy wytworzył się w wyniku ogrzewania „nieorganicznego” gazu — *dwucyjanu* — z wodą.

Praca ta przez długi czas pozostawała w cieniu, nawet sam Wöhler nie potrafił ocenić jej przełomowego znaczenia. Nie zwróciła uwagi chemików również synteza kwasu krokonowego, której dokonał w 1825 r. G m e l i n, przez działanie wzajemne substancji nieorganicznych — tlenku węgla i potasu.

W 1828 r. Wöhler dokonał drugiego odkrycia. Wykazał on, że cyjanian amonu, będący substancją nieorganiczną, przechodzi przy ogrzewaniu w produkt procesów życiowych organizmu zwierzęcego — *mocznik*. „Pragnę donieść Panu — pisał Wöhler w liście do Berzeliusa — że mogę otrzymać mocznik bez udziału nerki i w ogóle wszelkich organizmów zwierzęcych, czy to będzie organizm człowieka, czy też psa”.

Synteza mocznika zwróciła uwagę całego świata naukowego, nie potrafiła jednak zachwiać wiary w istnienie owej tajemniczej „siły życiowej”. Zwolennicy poglądów witalistycznych twierdzili, że mocznika nie można uważać za prawdziwą substancję organiczną, gdyż jest to jedynie wydzielina organizmów żywych i jako taka znajduje się na pograniczu między substancjami organicznymi a nieorganicznymi. Witaliści w dalszym ciągu uważali, że synteza bardziej złożonych, prawdziwych substancji organicznych nie jest w ogóle możliwa. Jednakże rozwój syntezy organicznej szybko doprowadził do obalenia tych poglądów.

W 1845 r. chemik niemiecki K o l b e otrzymał jedną z najbardziej typowych substancji organicznych — kwas octowy — używając jako substancji wyjściowych węgla drzewnego, siarki, chloru i wody. W ciągu stosunkowo krótkiego okresu czasu zsyntetyzowano szereg innych kwasów organicznych, uprzednio otrzymywanych z roślin (kwas gronowy, cytrynowy, bursztynowy, jabłkowy i in.).

Stopniowo nauczono się syntetyzować również bardziej złożone substancje organiczne.

W 1854 r. francuskiemu chemikowi B e r t h e l o t o w i udało się zsyntetyzować substancje należące do grupy tłuszczów.

W 1861 r. znakomity chemik rosyjski B u t l e r o w, działaniem wody wapiennej na paraformaldehyd, zsyntetyzował po raz pierwszy tzw. „metylenitan”, substancję należącą do grupy cukrów, które, jak wiadomo, odgrywają bardzo ważną rolę w procesach życiowych organizmów.

W 1862 r. Berthelot dokonał pierwszej syntezy (z pierwiastków) ciała organicznego w jednym stadium: przepuszczając wodór przez łuk elektryczny między elektrodami węglowymi, otrzymał acetylen.

Omówione odkrycia naukowe obaliły idealistyczną koncepcję „siły życiowej”. Stało się oczywiste, że dla tworzenia się związków organicznych

nie są potrzebne żadne inne siły poza zwykłymi siłami fizycznymi i chemicznymi, że w warunkach laboratoryjnych w jednakowym stopniu możliwa jest synteza związków nieorganicznych, jak i organicznych.

Tak więc zniknęła dawna, nie do przebycia przegroda, oddzielająca substancje organiczne od mineralnych, jednak, ze względu na istnienie poważnych różnic we własnościach jednych i drugich substancji, chemicy w dalszym ciągu starali się usilnie znaleźć jakąś granicę między nimi. Próbowano dostrzec tę różnicę w szczególnej zmienności substancji organicznych, ich palności i złożonym składzie. Bliższe jednak zapoznanie się z własnościami różnych substancji dowiodło, że tymi samymi własnościami odznaczają się niektóre substancje mineralne.

Jedną z ostatnich prób przeprowadzenia wyraźnej granicy między substancjami mineralnymi a organicznymi była propozycja, aby substancje o jednym atomie węgla w cząsteczce uważać za mineralne, wszystkie inne natomiast — których cząsteczki zawierają od dwóch atomów węgla wzwyż — za organiczne. Gdy jednak kwas węglowy oraz kredę i inne sole kwasu węglowego, mało różniące się od zwykłych soli mineralnych, jeszcze można było uważać za substancje mineralne, to zupełnie inaczej sprawa się przedstawiała w przypadku alkoholu metylowego i kwasu mrówkowego, gdyż pod względem własności całkowicie przypominają one inne alkohole i kwasy organiczne i są bardzo dalekie od typowych substancji mineralnych.

Niepowodzenie licznych prób znalezienia granicy między substancjami mineralnymi i organicznymi doprowadziło wielu chemików do wniosku, że chociaż związki nieorganiczne i organiczne należy traktować jako zupełnie samodzielne grupy, to jednak różnicę między nimi „łatwiej jest wyczuć niż określić“.

Wspomniane niepowodzenia tłumaczy się tym, że uczeni starali się podać formalną definicję chemii organicznej, znaleźć wyraźną granicę między chemią organiczną a nieorganiczną. Zadanie to jest błędne w samym ujęciu i w ogóle nierozwiązalne. Ponieważ wszystkie zjawiska w przyrodzie są wzajemnie powiązane, jest więc rzeczą oczywistą, że nie można po prostu oderwać jednej gałęzi nauki od drugiej, spokrewnionej z nią, np. chemii organicznej od nieorganicznej. Między sąsiednimi, spokrewnionymi ze sobą naukami istnieją naturalne przejścia dialektyczne. Między chemią organiczną a nieorganiczną istnieje też taka naturalna dziedzina przejściowa, obejmująca związki tego typu, co soda, potaż, murmur, dwusiarczek węgla, tlenek węgla itp.

„Podobnie jak jedna forma ruchu rozwija się z drugiej, tak też odbicie tych form, różne nauki winny w sposób nieodzowny wpływać jedna

z drugiej“ — pisze Engels*. Przejścia między naukami powinny być naturalne.

Tylko przy takim określeniu chemii organicznej i jej granicy z chemią nieorganiczną można znaleźć prawidłowe rozwiązanie tego zagadnienia.

Należy jednak podkreślić, że czysto analityczne określenie chemii organicznej jako chemii związków węgla ma jedną bardzo poważną wadę. Jeżeli chemia organiczna jest po prostu chemią jednego z pierwiastków, to w zasadzie można ją przyrównać do chemii jakiegokolwiek innego pierwiastka układu okresowego. Określenie to nie oddaje odrębności jakościowej chemii organicznej i stawia ją na jednym poziomie z chemią nieorganiczną. Odrębność jakościowa chemii organicznej polega na tym, że przedmiotem jej badań nie jest właściwie sam węgiel, lecz węglowodory i ich pochodne. W chemii organicznej reakcje przebiegają w ten sposób, że od jednych substancji do drugich przechodzą zazwyczaj nie pojedyncze atomy, lecz całe ich grupy (rodniki) o określonej budowie. Tak więc przedmiotem badań chemii organicznej jest wyżej zorganizowana materia niż w przypadku chemii nieorganicznej; stąd widać, że określenie chemii organicznej jako chemii węglowodorów i ich pochodnych dokładniej wyjaśnia treść chemii organicznej.

Miejsce chemii organicznej wśród innych nauk określa nie tylko sąsiedztwo chemii nieorganicznej. Zajmując się bardzo złożonymi substancjami organicznymi, odgrywającymi ważną rolę w procesach życiowych organizmów zwierzęcych i roślinnych, chemia organiczna nawiązuje bliski kontakt z biologią. Na pograniczu tych dwóch nauk powstała i rozwija się pomyślnie nowa, młoda nauka — chemia biologiczna. I wreszcie, w związku z coraz większym zastosowaniem fizycznych metod badania substancji organicznych, chemia organiczna uzyskuje łączność z fizyką, głównie za pośrednictwem chemii fizycznej.

Najważniejsze przyczyny wyodrębnienia chemii organicznej jako samodzielnej nauki sformułować można w następujący sposób:

1. Liczba znanych związków organicznych znacznie przewyższa liczbę związków wszystkich pozostałych pierwiastków układu okresowego. Podczas gdy związków nieorganicznych znamy obecnie nieco ponad pięćdziesiąt tysięcy, to liczba znanych związków organicznych zbliża się już do miliona. Przyczyną tego stanu rzeczy jest nie tylko przewaga ilościowa prac poświęconych otrzymywaniu i badaniom związków organicznych, lecz również szczególne własności węgla, który wykazuje zdolność tworzenia związków o praktycznie nieograniczonej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

* F. Engels, *Dialektyka przyrody*, Warszawa 1953, KiW, str. 199.

2. Znaczenie substancji organicznych jest wyjątkowo wielkie ze względu na ich różnorakie zastosowanie praktyczne, zwłaszcza zaś ze względu na ich rolę w procesach życiowych.

3. Fakty przytoczone w dalszym tekście świadczą o tym, że typowe substancje organiczne znacznie się różnią pod względem swych własności i reaktywności od nieorganicznych; wywołało to konieczność opracowania pewnych specyficznych metod badania związków organicznych.

4. Przedmiotem badań chemii organicznej jest materia wyżej zorganizowana (węglowodory oraz ich pochodne) niż w przypadku chemii nieorganicznej (pierwiastki oraz ich związki).

Jest rzeczą zupełnie naturalną, że rozwój badań nad typowymi, złożonymi związkami węgla doprowadził do powstania nowych teorii oraz odkrycia nowych praw, rządzących procesami tworzenia się substancji chemicznych. Prawa te umożliwiły głębsze poznanie natury cząsteczek związków chemicznych, niż to było możliwe przedtem, na podstawie wyników badań najprostszych substancji mineralnych.

Z tego względu, mimo że w ramach chemii nieorganicznej lub ściśle mówiąc — „ogólnej“ podane są podstawowe wiadomości o węglu i jego najprostszych związkach, każdy chemik powinien również znać bardziej złożone związki węgla, jak też prawa odkryte w toku badań nad nimi oraz zasadnicze poglądy teoretyczne dotyczące chemii organicznej.

ŹRÓDŁA OTRZYMYWANIA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Jak już wspomniano, pierwsze substancje organiczne, z którymi zaznał się człowiek, zostały wyodrębnione z organizmów roślinnych i zwierzęcych lub też z produktów ich procesów życiowych. Każdy organizm roślinny lub zwierzęcy jest jak gdyby pewnego rodzaju pracownią chemiczną, w której przebiega wielka ilość niezwykle skomplikowanych reakcji, prowadzących do powstawania bardzo wielu substancji organicznych, zarówno zupełnie prostych (np. metanu, kwasu mrówkowego i szczawiowego itp.), jak i najbardziej złożonych (np. alkaloidów, steryn i białek).

Ogólny przebieg procesów chemicznych jest w organizmach zwierzęcych inny niż w roślinnych. W organizmach roślin zielonych substancjami wyjściowymi do syntez są najprostsze związki chemiczne (dwutlenek węgla, woda i sole mineralne), gdy tymczasem do życia organizmów zwierzęcych potrzebne są gotowe już, dość złożone związki organiczne (węglowodany, tłuszcze, białka), zsyntetyzowane przez rośliny.

W organizmach zwierzęcych przeważają procesy utleniania, prowadzące w ostatecznej konsekwencji do przemiany energii chemicznej w ciepłą.

W wyniku procesu oddychania w organizmach zwierzęcych spala się wiele substancji złożonych, przy czym tworzą się bardzo proste związki — głównie dwutlenek węgla i woda. Azot zostaje przy tym wydzielony w postaci związków nieco bardziej złożonych, np. w postaci mocznika.

Byłoby wszakże błędem uważać, iż organizmy zwierzęce w ogóle nie mogą dokonywać syntezy złożonych związków organicznych. Tak np. syntetyzują one białka, tłuszcze, steryny ze stosunkowo prostych związków organicznych. Należy jednak podkreślić, że rośliny są bardziej umiejętnymi mistrzami syntezy organicznej.

Rysem charakterystycznym syntezy organicznej dokonywanej przez rośliny jest akumulacja potencjalna energii chemicznej dzięki wykorzystaniu energii promieni słonecznych. Pod wpływem działania światła rośliny syntetyzują przy udziale chlorofilu niezwykle złożone związki organiczne z najprostszych substancji chemicznych — dwutlenku węgla, chwytanego z powietrza, wody i soli mineralnych, zawartych w glebie. Proces ten rozpoczyna się od rozkładu wody i redukcji dwutlenku węgla na grupę karboksylową, która łączy się w chwili powstania z substancjami organicznymi (węglowodanami) zawartymi już w organizmie roślin. Najprawdopodobniej węglowodany są właśnie pierwotnymi produktami fotosyntezy; potem przekształcają się one w tłuszcze i substancje białkowe organizmów roślinnych. W procesie fotosyntezy rośliny wydzielają tlen, który, jak stwierdzono z całą pewnością, pochodzi nie z dwutlenku węgla, lecz z wody.

Tak więc dzięki fotosyntezie gromadzą się w roślinach złożone substancje organiczne. Dlatego też rośliny są w większym stopniu niż zwierzęta źródłem otrzymywania substancji organicznych. Szczególnie bogatym źródłem otrzymywania substancji organicznych są rośliny drzewiaste.

Z zasadniczej części składowej drewna, celulozy, otrzymuje się ogromną ilość cennych materiałów organicznych. Jedne z tych materiałów (pewne gatunki papieru, kartonu) otrzymuje się dzięki mechanicznej przeróbce celulozy, inne (włókna sztuczne, alkohol etylowy, proch, masy plastyczne) — za pomocą przeróbki chemicznej.

Dawno już znana jest metoda przeróbki drewna polegająca na rozkładzie zawartych w nim złożonych substancji organicznych na bardziej proste: proces ten zachodzi podczas niezupełnego spalania drewna, zwłaszcza zaś podczas suchej destylacji.

W procesie spalania drewna, podobnie jak innych substancji organicznych, powstają najprostsze produkty reakcji utleniania; przy niedostatecznym dopływie powietrza jednocześnie z utlenieniem przebiega proces zwany zwęglaniem, podobny w ogólnych zarysach do procesu zachodzącego pod wpływem silnego ogrzewania substancji organicznych bez dostępu powietrza.

W wyniku niezupełnego spalania drewna otrzymujemy tzw. węgiel drzewny.

Podczas ogrzewania masy drzewnej bez dostępu powietrza zachodzi bardzo złożony proces chemiczny, zwany *suchą destylacją*. Charakter substancji otrzymywanych przez suchą destylację oraz proporcje, w jakich się one tworzą, zmieniają się w dość szerokich granicach, w zależności od temperatury i czasu ogrzewania. Ogólny kierunek tych reakcji jest jednak zawsze ten sam. Z jednej strony powstają produkty o stosunkowo prostym składzie, wydzielające się w postaci gazów (częściowo palnych) i par. Te ostatnie skraplają się, przy czym tworząca się ciecz rozdziela się na dwie warstwy. Warstwa górna jest roztworem wodnym szeregu substancji organicznych, z których najważniejszymi są: *spirytus drzewny*, *kwasy octowe* (ocet drzewny) oraz *aceton*. Gęsta warstwa dolna, zwana smołą drzewną, może również być źródłem otrzymywania substancji organicznych, np. fenoli. Z drugiej strony podczas suchej destylacji zachodzi proces tzw. „zwęglania“, polegający na tworzeniu się mieszaniny złożonych substancji organicznych, zwanej w praktyce *węgłem*. Mieszanina ta jest tym ciemniejsza i tym więcej zawiera węgla, im wyższą temperaturę zastosowano do suchej destylacji. Oprócz domieszek mineralnych (popiołu) węgiel zawiera zawsze wodór i tlen, poza tym azot, siarkę oraz inne pierwiastki wchodzące w skład substancji użytych do suchej destylacji. Węgiel otrzymany w stosunkowo niskiej temperaturze nie zawiera prawie zupełnie węgla w stanie wolnym. Nawet w razie zastosowania najwyższych osiągalnych w procesie destylacji temperatur ilość węgla elementarnego jest, jak się wydaje, niezbyt duża. Dopiero w piecach elektrycznych można osiągnąć temperaturę powyżej 2000°, w której następuje praktycznie zupełny rozkład substancji organicznej i po reakcji pozostaje węgiel, w postaci grafitu, z domieszką popiołu.

W przyrodzie zachodzą powolne procesy, zbliżone zarówno do spalania substancji organicznych (zupełnego lub częściowego), jak też do suchej destylacji.

Na powierzchni ziemi przy dostatecznym dopływie powietrza resztki roślin lub zwierząt zazwyczaj pod wpływem działania mikroorganizmów ulegają złożonemu procesowi gnicia lub próchnienia. Ostatecznym rezultatem tych procesów jest całkowite spalanie substancji zawierających węgiel i wodór, przy czym tworzy się dwutlenek węgla i woda; azot częściowo wydziela się w postaci elementarnej lub jako amoniak, częściowo zaś zostaje utleniony na kwas azotawy i azotowy. Jednak i tu, jednocześnie z utlenianiem, zachodzi również częściowe „zwęglanie“, na skutek którego w glebie gromadzą się bogate w węgiel, czarne „substancje huminowe“, które później mogą zostać utlenione na najprostsze związki.

Jeśli natomiast proces gnicia resztek organicznych przebiega bez dostępu powietrza, np. pod wodą lub pod grubymi warstwami piasku i gliny, wówczas przypomina on w pewnym stopniu suchą destylację. Powstają więc niezbyt złożone substancje: palny gaz, tzw. gaz błotny, i łatwo rozpuszczalne części składowe próchnicy, które nadają wodom gruntowym zabarwienie oraz nieprzyjemny smak i zapach; ponadto tworzą się też substancje „zwęglone“, o ciemnej barwie i złożonym składzie. Na przykład w błotach torfowych tworzy się torf, przy czym jest on tym ciemniejszy i tym więcej zawiera węgla, im dłużej ulegał procesom rozkładowym. W podobny sposób z roślin, przeważnie drzewiastych, powstały pokłady złożonych substancji organicznych, znane pod nazwą węgla kamiennego. Tworzyły się one stopniowo w ciągu długich okresów geologicznych, najpierw pod wodą, a następnie pod warstwami ziemi. Im młodszy węgiel kamienny, tym jest jaśniejszy, tym mniej zawiera węgla, a więcej resztek organizmów roślinnych (węgiel brunatny); odwrotnie, im dłużej ulegał on procesom rozkładowym, tym więcej zawiera węgla, a mniej — innych pierwiastków, nie licząc popiołu (antracyt). Niezależnie od tych różnic wszystkie rodzaje węgla kamiennego zawierają niewielkie tylko ilości węgla elementarnego i są przeważnie mieszaniną złożonych substancji organicznych, w których skład oprócz węgla wchodzi: H, O, N, S i inne pierwiastki.

Należy podkreślić, że zagadnienie rodzaju, składu, budowy i własności węgla kamiennych wciąż jeszcze dalekie jest od ostatecznego rozwiązania.

Obecnie znane są fakty świadczące o tym, że węgiel kamienny jest substancją wielkocząsteczkową, zbudowaną z grup o składzie $C_{28}H_{18}O_2$. Co się tyczy budowy tych grup, to mamy jedynie różne hipotezy, przy czym wszystkie przyjmują, iż grupy $C_{28}H_{18}O_2$ składają się ze skondensowanych w ten lub inny sposób sześcioczłonowych pierścieni węglowych.

Substancje organiczne zawarte w węglu kamiennym można poddać suchej destylacji, co stosuje się na wielką skalę w zakładach koksochemicznych i gazowniach. Podczas ogrzewania bez dostępu powietrza węgiel kamienny ulega dalszemu zwęgleniu, przy czym jednocześnie wydzielają się substancje gazowe (gaz koksowy), woda i „smoła pogazowa“. Po oddestylowaniu tych substancji pozostaje koks, zawierający prawie wyłącznie węgiel. Jeszcze niedawno smoła pogazowa była głównym źródłem surowców służących do otrzymywania wielu związków organicznych, lecz pod koniec lat 20-tych XX w. rozpoczął się potężny rozwój nowych gałęzi produkcji chemicznej, opartych na surowcach innego pochodzenia (głównie nafta i drewno). Obecnie produkcja ta jest kilkakrotnie większa od produkcji opartej na przerobie węgla kamiennego.

Pomimo to znaczenie węgla kamiennego dla syntezy organicznej nie zmniejsza się. Szczególnie cenne są węglowodory aromatyczne wchodzące

w skład smoły pogazowej, takie jak: benzen, toluen, naftalen, antracen, oraz fenole (najważniejszym z nich jest właściwy fenol, czyli kwas karbolowy). Jeśli suchą destylację węgla prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem, a tym samym w niższej temperaturze, wówczas powstają inne produkty. Smoła otrzymana w tych warunkach nie zawiera węglowodorów aromatycznych ani fenoli, lecz tzw. węglowodory hydroaromatyczne oraz ich hydroksypochodne.

Oprócz węgla i torfu w przyrodzie występuje wiele substancji organicznych w postaci tzw. łupków bitumicznych, czyli palnych. Znaczne ilości łupków znajdują się w Republice Tatarskiej nad Wołgą oraz w Estonii. Natura tych kopalin nie została jeszcze dostatecznie wyjaśniona. Nie ulega wątpliwości, że niektóre łupki tworzyły się przy udziale substancji tłuszczowych, pochodzących z organizmów zwierzęcych oraz z niższych roślin. W większości przypadków łupki zawierają dużo siarki. Ostatnio produkty suchej destylacji łupków znalazły zastosowanie do różnych celów; m. in. otrzymuje się z nich szereg substancji organicznych (np. ichtiol, stosowany jako maść lecznicza, związki heterocykliczne i in.).

Bardzo ważnym źródłem otrzymywania substancji organicznych jest *ropa naftowa*. Ropa jest mieszaniną substancji organicznych, głównie węglowodorów, należących do różnych grup związków. Na przykład najwięcej węglowodorów parafinowych zawiera ropa groźnieńska, podkarpacka, rumuńska, pensylwańska oraz niektóre rodzaje ropy meksykańskiej; węglowodory naftenowe* występują w znacznych ilościach w ropie wydobywanej w Baku oraz w Kalifornii. Ropa bogata w węglowodory aromatyczne jest rzadkością. Szczególnie duże ilości węglowodorów aromatycznych zawiera ropa pochodząca z Borneo i Sumatry oraz ropy radzieckie z Uralu i Majkopu.

Oprócz węglowodorów w skład ropy naftowej wchodzi niewielkie ilości substancji zawierających tlen, azot i in. Niektóre gatunki ropy zawierają znaczenie ilości związków siarki (ropy z Baszkirii i Teksanu), inne znów — azotu (ropy z Algeru i Kalifornii).

Zagadnienia pochodzenia ropy naftowej nie można uważać za ostatecznie wyjaśnione. Niemniej jednak szereg faktów wskazuje na organiczne pochodzenie ropy. Tak np. ropa zawiera związki azotowe oraz substancje optycznie czynne. Poza tym w wielu przypadkach znaleziono w ropie pochodne chlorofilu i heminy — substancji odgrywających niezwykle ważną rolę w procesach życiowych organizmów roślinnych i zwierzęcych. Można więc przyjąć, że ropa naftowa powstała w zamierzchłych okresach geolo-

* Nazwę „naftenów“ wprowadził do nauki Markownikow, który pierwszy zbadał ropę pochodzącą z Baku i wyodrębnił z niej węglowodory o budowie cyklicznej: cyklopentan, cykloheksan i in.

gicznych głównie z organizmów roślinnych i częściowo — zwierzęcych*. Przeważającą część ropy naftowej zużywa się do produkcji paliw płynnych. Jednocześnie ropa osiąga coraz większe znaczenie jako surowiec do syntez różnych substancji organicznych.

Czasami spod ziemi wydobywają się duże ilości metanu i innych lotnych węglowodorów, zwłaszcza na terenach roponośnych (np. w okolicy Saratowa, na Półwyspie Tamańskim). Znane są też pokłady węglowodorów stałych (wosk ziemny, czyli ozokeryt).

NAJPROSTSZE METODY BADAŃ SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Metody oczyszczania substancji organicznych. Aby ustalić skład substancji organicznej, należy przede wszystkim otrzymać ją w stanie wystarczająco czystym. W zależności od stanu skupienia substancji (stały, ciekły, gazowy) stosuje się różne metody oczyszczania. Zazwyczaj ciała stałe oddziela się od zawartych w nich domieszek za pomocą krystalizacji. W tym przypadku dobiera się taki rozpuszczalnik, w którym rozpuszczalność oczyszczanej substancji znacznie się różni od rozpuszczalności zawartych w niej zanieczyszczeń. Jeśli oczyszczana substancja rozpuszcza się trudniej, wówczas wykryształizowuje po oziębieniu gorącego roztworu nasyconego, a zanieczyszczenia pozostają w ługach macierzystych. Jeśli natomiast trudniej rozpuszczają się zanieczyszczenia, wówczas one wykryształizowują, a większa część substancji oczyszczanej pozostaje w roztworze. Zazwyczaj kilkakrotna krystalizacja wystarcza do otrzymania substancji o wymaganym stopniu czystości, przy czym często lepsze wyniki daje stosowanie kolejno różnych rozpuszczalników. Zdarza się, że substancja zawiera zabarwione domieszki o dużej cząsteczce lub mające charakter koloidów, których nie można usunąć przez zwykłą krystalizację. W takich przypadkach substancję oczyszcza się od domieszek przez gotowanie roztworu z czynnikami adsorbującymi, np. z węglem aktywowanym. Najprostszym kryterium czystości substancji krystalicznej jest jej temperatura topnienia, albowiem najmniejsze nawet domieszki powodują jej obniżenie.

Jeżeli oczyszcza się substancję nieznaną, wówczas krystalizację należy kontynuować do czasu, aż temperatura topnienia przestanie wzrastać.

* Nie jest to wszakże jedyna hipoteza. Obecność w ropie naftowej substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego można też wytłumaczyć w ten sposób, że ropa, powstała na drodze nieorganicznej, np. z węglików metali i wody (Mendelejew), mogła w późniejszym okresie rozpuścić substancje organiczne nie mające nic wspólnego z procesem jej tworzenia się.

Ciekłe substancje organiczne najczęściej oczyszcza się za pomocą destylacji. Każda ciekła substancja indywidualna wrze w temperaturze, w której prężność jej pary osiąga wartość ciśnienia atmosferycznego. Do rozdzielania mieszanin substancji ciekłych stosuje się destylację frakcjonowaną; opiera się ona na zjawisku polegającym na tym, że tworząca się para ma zawsze inny skład niż ciecz, z której powstała, a mianowicie: zawiera zawsze większy procent substancji o wyższej prężności pary niż mieszanina wyjściowa, niezależnie od składu tej ostatniej. Uchodzące pary oziębia się i zbiera kolejno szereg ciekłych frakcji, zawierających wyodrębniane substancje w różnych proporcjach. Poddając te frakcje ponownej destylacji, czasami kilkakrotnie, można wyodrębnić z nich substancje organiczne w stanie wystarczająco czystym. Wyższy stopień czystości można osiągnąć przez użycie tzw. kolumn rektyfikacyjnych.

Rozdzielanie mieszanin za pomocą destylacji jest tym łatwiejsze, im bardziej poszczególne ich składniki różnią się pod względem prężności pary. Jednak w pewnych przypadkach pomimo znacznej różnicy temperatur wrzenia nie udaje się oddzielić jednych substancji od drugich za pomocą destylacji. Przyczyną tego zjawiska jest fakt, że niektóre substancje tworzą tzw. mieszaniny azeotropowe, destylujące w stałej temperaturze; pary takich mieszanin nie różnią się pod względem składu od fazy ciekłej. Na przykład mieszanina składająca się z 95,5% alkoholu etylowego i 4,5% wody ma wyższą prężność pary (niższą temperaturę wrzenia) niż czysty alkohol etylowy i woda lub ich mieszaniny w jakimkolwiek innym stosunku. Dlatego, niezależnie od składu procentowego takiej mieszaniny, zawsze najpierw będzie destylowała mieszanina azeotropowa. Przykładem mieszaniny azeotropowej o najmniejszej prężności pary (najwyższej temperaturze wrzenia) może być mieszanina 77,5% kwasu mrówkowego i 22,5% wody. W podobnych przypadkach czyste substancje otrzymuje się drogą okrężną lub też usuwa się drugi składnik mieszaniny, destylującej w stałej temperaturze, za pomocą innych metod (fizycznych lub chemicznych). Tak np. pozostałe 4,5% wody zawartej w mieszaninie alkoholu etylowego i wody można usunąć za pomocą gotowania z tlenkiem wapniowym lub też przez dłuższe działanie najpierw bezwodnym siarczanem miedziowym, a następnie — metalicznym wapniem lub magnezem.

Ciecze wrzące w wysokiej temperaturze lub rozkładające się podczas destylacji pod ciśnieniem normalnym oczyszcza się za pomocą destylacji w próżni, ponieważ w próżni temperatura wrzenia jest niższa.

Najprostszy kryterium czystości substancji ciekłych jest stałość ich temperatury wrzenia pod stałym ciśnieniem (nie należy przy tym zapominać, że mieszaniny azeotropowe też mają stałe temperatury wrzenia).

Ważnym wskaźnikiem czystości znanych ciekłych substancji organicznych jest gęstość oraz współczynnik załamania światła; w przypadku substancji czystych wielkości te są stałe, o ile określa się je w niezmiennych warunkach.

Lotne substancje organiczne oczyszczają się zazwyczaj za pomocą wymrażania, frakcjonowanego wyparowywania w niskiej temperaturze mieszanin skroplonych oraz za pomocą szeregu operacji chemicznych umożliwiających usunięcie domieszek przez chemiczne ich związanie.

Elementarna analiza jakościowa substancji organicznych. W celu ustalenia składu oczyszczonej substancji organicznej poddaje się ją analizie jakościowej, a następnie ilościowej.

Badając skład jakościowy czystych związków organicznych* mamy najczęściej do czynienia z niewielką tylko liczbą pierwiastków. Są to: *węgiel, wódór, azot, siarka, chlorowce* oraz *fosfor*.

Metoda wykrywania tych pierwiastków polega na tym, że przeprowadza się je w rozpuszczalne, dysocjujące w wodzie substancje, które dalej identyfikuje się za pomocą reakcji dobrze znanych z kursu chemii nieorganicznej.

Większość substancji organicznych ulega podczas ogrzewania spalaniu lub zwęglaniu (zazwyczaj wydzieli się przy tym zapach spalenizny). Czasem już podczas spalania można wysnuć wnioski co do składu badanej substancji, biorąc pod uwagę wygląd płomienia (czy jest bezbarwny, czy też kopcący), wydzielanie się par kwasów oraz zapach.

Wykrywanie węgla i wodoru. W celu wykrycia węgla i wodoru praży się kilka miligramów substancji z tlenkiem miedziowym w próbówce ze szkła trudno topliwego. Substancja organiczna zostaje wtedy rozłożona na dwutlenek węgla i wodę. Powstający dwutlenek węgla przepuszcza się przez wodę barytową lub wapienną, w wyniku czego tworzy się biały osad odpowiedniego węglanu; osiadanie kropelek wody na ściankach próbówki w jej górnej, chłodnej części jest dowodem obecności wodoru w badanej substancji.

Obecnie znana jest metoda wykrywania węgla, która wymaga zaledwie kilku milionowych części miligrama badanej substancji.

Wykrywanie azotu. W celu wykrycia azotu substancję organiczną rozkłada się prażąc ją z potasem metalicznym (gorsze wyniki daje sól). W przypadku obecności azotu powstaje cyjanek potasowy (lub sodowy), który przeprowadza się w błękit pruski działając na cyjanek siarczanem żelazawym oraz chlorkiem żelazowym (*p r ó b a L a s s a i g n e ' a*).

* Analizuje się oczywiście nie tylko czyste substancje organiczne. Często dla rozwiązania ważnych zadań praktycznych konieczne jest przeanalizowanie złożonych mieszanin, zarówno naturalnych, jak i otrzymanych drogą sztuczną.

Próby tej nie można stosować, gdy w skład substancji, obok azotu, wchodzi siarka, wówczas bowiem zamiast cyjanku może powstać rodanek potasowy. W takich przypadkach należy próbkę substancji zmieszać ze sproszkowanym żelazem i dopiero wtedy stapiać ją z potasem.

Wykrywanie siarki. Badaną substancję stapia się z sodem metalicznym, po czym powstały siarczek sodowy rozpuszcza się w wodzie. W przypadku dużej zawartości siarki można po zakwaszeniu części otrzymanego roztworu wyczuć zapach siarkowodoru. Jeśli zawartość siarki jest niewielka, wówczas do połowy przesączonego roztworu wodnego dodaje się kilka kropel roztworu nitroprusydku sodowego. Zabarwienie fioletowe wskazuje na obecność siarki.

Reakcja z nitroprusydkiem jest tak czuła, że nie pozwala wysnuć żadnych wniosków co do procentowej zawartości siarki. Dlatego do drugiej połowy otrzymanego roztworu dodaje się octanu ołowiawego i zakwasza kwasem octowym; ilość powstającego osadu siarczku ołowiawego pozwala określić w przybliżeniu zawartość siarki w badanej substancji.

Substancje łatwo lotne, których nie udaje się stopić z sodem, ogrzewa się w zatopionej rurze z dymiącym kwasem azotowym do temp. 200—300° (metoda Cariusa). W tych warunkach siarka zostaje utleniona do kwasu siarkowego, który wykrywa się za pomocą reakcji z chlorkiem barowym.

Wykrywanie chlorowców. Podczas prażenia z wapnem substancji organicznych zawierających chlorowce powstają halogenki wapnia; potem chlorowec można wykryć za pomocą jednej spośród ogólnie znanych metod.

Bardzo czuła jest tzw. próba Beilsteina. Do jej przeprowadzenia potrzebny jest drucik miedziany, którego koniec związa się w niewielką pętlę, a następnie wypraża w zewnętrznej części płomienia aż do chwili, gdy płomień uzyska normalną barwę. Po ostudzeniu drucika pętelkę zanurza się w niewielkiej ilości badanej substancji, po czym znów zaczyna się ją ogrzewać w płomieniu gazowym. Podczas rozkładu i spalania substancji organicznej chlorowce tworzą z miedzią sole, które wyparowują i zabarwiają płomień na zielono. Stwierdzono, że niektóre związki nie zawierające chlorowców też barwią płomień na zielono (pochodne chinoliny i pirydyny, kwasy organiczne, mocznik).

Wykrywanie fosforu. Substancję organiczną rozkłada się przez stopienie z saletrą potasową. Obecność fosforu wykrywa się za pomocą reakcji z molibdenianem amonowym; razem z fosforem można wykrywać arsen (za pomocą reakcji z siarkowodorem).

Do wykrywania tlenu nie stosuje się zazwyczaj reakcji jakościowych. Jego obecność może być stwierdzona pośrednio, po oznaczeniu ilościowym wszystkich innych pierwiastków (z różnicy mas).

Osobnym zadaniem jest analiza *popiołu*, tj. związków nieorganicznych (głównie tlenków oraz soli różnych metali) pozostających po spaleniu substancji organicznej. Analizy popiołu dokonuje się za pomocą zwykłych metod stosowanych w chemii nieorganicznej.

Elementarna analiza ilościowa substancji organicznych. Zadaniem organicznej elementarnej analizy ilościowej jest oznaczenie procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków w badanej substancji organicznej oraz w niepalnej reszcie, czyli w popiele.

Ogólne zasady analizy zostały opracowane przed stu laty przez Liebiga* i do chwili obecnej nie uległy poważniejszym zmianom; polegają one na tym, że substancję poddaje się rozkładowi przez spalenie, a następnie zbiera się wszystkie powstające produkty i oznacza ich ilość. Jeśli chodzi o technikę wykonywania analiz, to obecnie osiągnęła ona znaczne sukcesy. Niewątpliwie najpoważniejszym osiągnięciem było opracowanie metod mikroanalitycznych, dzięki którym można dokonać elementarnej analizy ilościowej rozporządzając zaledwie kilkoma miligramami substancji.

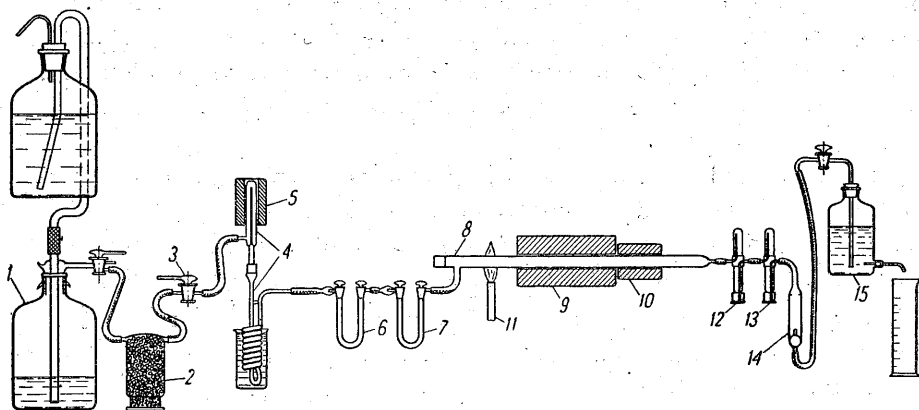
Tak zwana „makroanaliza”, która operowała odważkami około 0,2—0,5 g analizowanej substancji, stopniowo traci znaczenie. O ile w przemyśle ma ona jeszcze pewne zastosowanie, o tyle w laboratoriach naukowych stosuje się odważki rzędu kilku lub najwyżej kilkudziesięciu miligramów.

Ilościowe oznaczanie węgla i wodoru. Najczęściej stosowaną metodą mikroanalityczną oznaczania węgla i wodoru jest metoda Pregla. Według tej metody pary analizowanej substancji utlenia się podczas przepuszczania ich mieszaniny z tlenem przez ogrzaną do temp. 750° warstwę tlenku miedziowego i chromianu ołowiawego, znajdującą się w rurze do spalań. Dwutlenek węgla i woda pochłaniane są w aparatach absorpcyjnych i oznaczane na podstawie zwiększenia ich masy. Produkty powstałe przez utlenienie innych pierwiastków pochłaniane są przez absorbenty umieszczone w rurze do spalań (srebro oraz dwutlenek ołowiu). Rzadziej stosuje się metodę spalania katalitycznego; w tym przypadku w rurze do spalań znajduje się zamiast tlenku miedziowego i chromianu ołowiawego kontakt platynowy, a czynnikiem utleniającym jest tlen dostarczany ze zbiornika.

W ostatnich latach w Instytucie Chemii Organicznej Akademii Nauk ZSRR opracowano (Korszun) nową, szybkościową metodę mikroanalityczną oznaczania węgla i wodoru. W metodzie tej próbkę substancji pod-

* Justus Liebig (1803—1873), chemik niemiecki, uczeń Gay-Lussaca. Zorganizował w Giesenie drugie na świecie laboratorium (po laboratorium Łomonosowa), które służyło celom pracy dydaktycznej i badawczej; pracowali w nim chemicy rosyjscy: Woskriesjński, Sokołow, Zinin i in.

daje się procesowi szybkiego rozkładu termicznego (w specjalnym naczyniu) wobec niewystarczającej ilości tlenu; następnie wychodzące z naczynia produkty pirolizy zostają niemal że w całości utlenione w obecności nadmiaru tlenu na dwutlenek węgla i wodę. Ostateczne utlenienie produktów pirolizy zachodzi podczas przechodzenia ich mieszaniny z dużym nadmiarem tlenu przez odcinek pustej rury do spalań, ogrzany do temp. $850\text{--}950^\circ$. Szybkość przepuszczania tlenu osiąga w tej metodzie $35\text{--}50\text{ ml}$ na minutę, tzn. dziesięciokrotnie przewyższa szybkości przepuszczania tlenu stosowane w dotychczasowych metodach mikroanalitycznych. Metoda ta umożliwia spalanie próbki substancji organicznej w ciągu $10\text{--}15\text{ min}$ (w zwykłych metodach mikroanalitycznych spalanie trwa $30\text{--}45\text{ min}$).



Rys. 1. Schemat aparatury do ilościowego oznaczania węgla i wodoru:

1 — gazometry, 2 — naczynie służące do osuszania tlenu, 3 — kurek z nacięciami, 4 — naczynie do oczyszczania tlenu, 5, 9, 10 — piece elektryczne, 6, 7 — U-rurki, 8 — rura do spalań, 11 — palnik gazowy, 12, 13 — aparaty absorpcyjne do pochłaniania wody i dwutlenku węgla, 14 — rurka zabezpieczająca, 15 — aspirator (flaszka Mariotte'a)

Jeżeli substancja organiczna zawiera oprócz węgla, wodoru i tlenu również inne pierwiastki, wtedy produkty ich utlenienia pochłaniane są w specjalnych aparatach, umieszczonych poza rurą do spalań; w ten sposób oznaczenie dwutlenku węgla i wody nie zostaje zakłócone, a poza tym staje się możliwe jednoczesne oznaczenie ilości innych pierwiastków.

Schemat aparatury służącej do mikroanalitycznego ilościowego oznaczania węgla i wodoru metodą szybkościową przedstawiony jest na rysunku 1.

Ilościowe oznaczanie chlorowców i siarki. Ogólna zasada metody mikroanalitycznej — spalanie w rurze nie zawierającej stałych środków utleniających — zostaje zachowane w przypadku związków, w których skład wchodzi chlorowce lub siarka; pierwiastki

te pochłaniane są w specjalnych aparatach wypełnionych srebrem metalicznym. W temp. 450° srebro metaliczne wiąże ilościowo chlor, brom i jod, a w 750° — tlenki siarki. Srebro umieszcza się bezpośrednio przed aparatami służącymi do pochłaniania dwutlenku węgla i wody. W ten sposób oznacza się jednocześnie węgiel, wodór i chlorowce lub węgiel, wodór i siarkę.

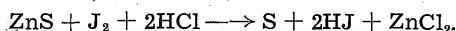
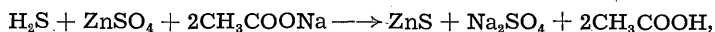
Do mikroanalitycznego oznaczania chlorowców można zastosować jedną spośród poniższych metod:

1. Uwodornienie substancji organicznej zawierającej chlorowiec w obecności katalizatora niklowego. Powstający kwas chlorowcowodorowy oznacza się zazwyczaj przez miareczkowanie.

2. Rozkład substancji organicznej pod wpływem działania sodu metalicznego, wapnia lub litu w odpowiednich rozpuszczalnikach (alkohole, etanoloamina, dioksan i in.)*. Powstające halogenki oznacza się jedną spośród ogólnie znanych metod analizy nieorganicznej.

3. Rozkład substancji organicznej za pomocą potasu metalicznego bez użycia rozpuszczalników i oznaczenie powstającego halogenku potasowego.

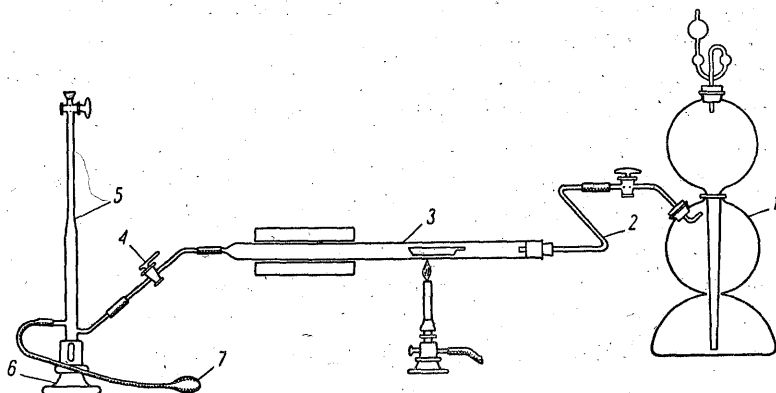
Opracowano również szybką i dokładną metodę mikroanalitycznego oznaczania siarki; analizowaną substancję rozkłada się termicznie, a następnie produkty pirolizy redukuje w szybkim strumieniu wodoru. Część węgla wydziela się w postaci sadzy. Lotne produkty rozkładu przepuszczane są ponad katalizatorem platynowym ogrzanym do temp. 550—900°. Siarka zawarta w substancji zostaje w całości zredukowana na siarkowodór, który jest absorbowany przez siarczan cynkowy; powstający siarczek oznacza się metodą jodometryczną. Pochłanianie siarkowodoru i utlenianie jodem przebiega według następujących równań:



Ilościowe oznaczanie azotu. Mikroanalityczne oznaczanie azotu oparte jest na metodach Dumasa i Kjeldahla. W metodzie Dumasa substancję organiczną zawierającą azot umieszcza się w rurze wypełnionej dwutlenkiem węgla i spala w tlenie pochodzącym z rozżarzonego tlenku miedziowego. Węgiel zostaje utleniony na dwutlenek węgla, wodór — na wodę, a wszystkie azot, wchodzący w skład badanej substancji, wydziela się w postaci elementarnej, po czym strumieniem dwutlenku węgla usuwa się go z aparatury do azotomierza napełnionego roztworem wodorotlenku potasowego. Dwutlenek węgla ulega absorpcji w ługu,

* Metody te są mikroanalityczną modyfikacją metody oznaczania chlorowców opracowanej przez Stiepanowa.

a azot gromadzi się w górnej, wycechowanej części azotomierza (zazwyczaj o objętości 2 ml, z podziałką do 0,01 ml), gdzie mierzy się jego objętość. Po sprowadzeniu odczytanej objętości gazu do warunków normalnych oblicza się procentową zawartość azotu w analizowanej substancji. Schemat aparatury do gazometrycznego mikrooznaczania azotu przedstawiony jest na rysunku 2.



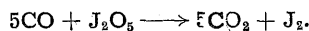
Rys. 2. Schemat aparatury do ilościowego oznaczania azotu metodą Dumasa:

1 — aparat Kippa, 2 — Z-rurka, 3 — rura do spalań, 4 — kurek z nacięciami, 5 — azotometr, 6 — podstawa azotometru, 7 — gruszka

W metodzie Kjeldahla substancję zawierającą azot rozkłada się przez działanie stężonym kwasem siarkowym (w kolbie Kjeldahla), w obecności różnych katalizatorów (PtCl_4 , PdCl_2 , CuO , HgO , Se i in.); tworzy się wtedy siarczan amonowy; z niego pod wpływem alkaliów wydziela się wolny amoniak, który oddestylowuje się z parą wodną i miareczkuje kwasem.

Ilościowe oznaczanie tlenu. Ilość tlenu oznacza się zazwyczaj drogą pośrednią: jeżeli po oznaczeniu składu procentowego substancji suma wszystkich wykrytych i oznaczonych pierwiastków różni się od 100%, wówczas różnicę tę przyjmujemy za procentową zawartość tlenu.

Jedyna godna zaufania metoda bezpośredniego oznaczania tlenu w substancjach organicznych polega na redukcji, w strumieniu azotu, produktów termicznego rozkładu badanej substancji, za pomocą rozżarzonego węgla. W metodzie tej substancję rozkłada się w strumieniu azotu (uprzednio dokładnie oczyszczonego od tlenu) w rurze kwarcowej. Produkty rozkładu przepuszcza się przez warstwę granulowanej sadzy, ogrzaną do temp. 1150° . Tlen wiąże się przy tym z węglem dając tlenek węgla, który przechodząc dalej przez ogrzaną warstwę pięciotlenku jodu zostaje utleniony ilościowo na dwutlenek węgla według równania



Ilość tlenu można oznaczać zarówno na podstawie ubytku masy J_2O_5 , jak na podstawie ilości CO_2 lub J_2 .

Ilościowe oznaczanie fosforu i metali może być wykonane za pomocą zwykłych metod chemii nieorganicznej, po uprzednim rozłożeniu badanej substancji organicznej, które osiąga się przez ogrzewanie jej z dymiącym kwasem azotowym w zatopionej rurze (spalanie metodą Cariusa).

Wyprowadzenie wzoru sumarycznego badanej substancji na podstawie wyników elementarnej analizy ilościowej. Na podstawie wyników elementarnej analizy ilościowej oblicza się skład procentowy substancji, a na podstawie składu — najprostszy wzór empiryczny.

Załóżmy np., że w wyniku spalania 8,676 mg substancji zawierającej węgiel, wodor, tlen i azot powstało 2,740 mg wody oraz 20,760 mg dwutlenku węgla. Oznaczając azot w 8,872 mg tej samej substancji otrzymano 0,740 ml azotu w temp. 21° i pod ciśn. 752 mmHg.

Ponieważ 44 części wagowe CO_2 zawierają 12 części wagowych C, więc w celu obliczenia ilości węgla należy oznaczoną masę CO_2 pomnożyć przez $12/44$, czyli $3/11$. Podobnie do obliczenia ilości wodoru należy oznaczoną masę wody pomnożyć przez $2/18$, czyli $1/9$, ponieważ 18 części wagowych H_2O zawiera 2 części wagowe H. Stąd znajdujemy, że 8,676 mg substancji zawiera:

$$\frac{20,760 \cdot 3}{11} = 5,662 \text{ mg C} \quad \text{oraz} \quad \frac{2,740}{9} = 0,304 \text{ mg H,}$$

a tym samym 100 części substancji zawiera:

$$\frac{5,662 \cdot 100}{8,676} \text{ części C} \quad \text{oraz} \quad \frac{0,304 \cdot 100}{8,676} \text{ części H,}$$

czyli zawartość C wynosi 65,26%, H — 3,50%.

Ilość azotu oblicza się w następujący sposób. Jak wiadomo, w temp. 0° i pod ciśn. 760 mmHg 1 ml N_2 waży 1,2507 mg. W naszym doświadczeniu objętość azotu zmierzono w temp. 21° i pod ciśn. 752 mmHg. Poza tym od wartości określającej objętość azotu należy odjąć poprawki uwzględniające prężność pary wodnej nad 50%-owym roztworem KOH (nad którym zbiera się azot) oraz objętość roztworu wodorotlenku potasowego, która zostaje zużyta na zwilżenie ścianek azotomierza. Poprawki te wynoszą łącznie 2%. Tak więc rzeczywista objętość wynosi w danym przypadku

$$0,740 - 0,015 = 0,725 \text{ ml.}$$

Zgodnie z prawami Boyle'a — Mariotte'a oraz Gay-Lussaca masa azotu otrzymanego w wyniku analizy wynosi

$$\frac{1,2507 \cdot 0,725 \cdot 752 \cdot 273}{760 (273 + 21)} = 0,833 \text{ mg.}$$

A więc zawartość azotu w analizowanej substancji wynosi $\frac{0,833 \cdot 100}{8,872} = 9,39\%$. Po zsumowaniu procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu otrzymujemy łącznie 78,15%, skąd wynika, że substancja zawiera 21,85% tlenu. Tak więc substancja ma następujący skład: 65,26% C, 3,50% H, 9,39% N i 21,85% O.

Jeżeli podzielimy zawartość procentową każdego pierwiastka przez jego ciężar atomowy, otrzymamy liczby wskazujące, w jakim stosunku połączone są atomy tych pierwiastków w cząsteczce badanego związku, a mianowicie:

$$\begin{array}{ll} \text{C} - 5,44 & \text{N} - 0,67 \\ \text{H} - 3,47 & \text{O} - 1,36 \end{array}$$

Jeżeli teraz podzielimy wszystkie te liczby przez najmniejszą z nich (0,67), wówczas otrzymamy

$$\begin{array}{ll} \text{C} - 8,1 & \text{N} - 1 \\ \text{H} - 5,2 & \text{O} - 2 \end{array}$$

Te stosunki mas odpowiadają niemal dokładnie wzorowi $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$.

Skład procentowy obliczony teoretycznie na podstawie tego wzoru jest następujący: 65,31% C, 3,40% H, 9,52% N.

Jeżeli porównamy te liczby z liczbami otrzymanymi na podstawie wyników analizy, stwierdzimy, że są one zgodne w granicach błędów doświadczenia.

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego związków organicznych. Na podstawie wyników elementarnej analizy ilościowej można wyprowadzić tylko jeden spośród możliwych wzorów odpowiadających danemu składowi. Jeśli np. stwierdzono, że skład substancji organicznej jest następujący: 54,54% C, 9,09% H i 36,37% O, wówczas jej najprostszym wzorem (wzorem sumarycznym, empirycznym, stosunkowym) będzie $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Ten wzór odpowiada m. in. aldehydowi octowemu. Jednak wymieniony skład procentowy ma nie tylko aldehyd octowy, lecz i inne związki, np.: aldol ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), paraldehid ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$) i metaldehyd ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$). Ciężar cząsteczkowy tych substancji jest odpowiednio dwa, trzy oraz cztery razy większy niż ciężar aldehydu octowego. Widać stąd, że do wyprowadzenia wzoru sumarycznego konieczna jest znajomość ciężaru cząsteczkowego.

Metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego dzielą się na dwie grupy: 1) oznaczanie ciężaru cząsteczkowego substancji znajdującej się w stanie gazowym, 2) oznaczanie ciężaru cząsteczkowego substancji rozpuszczonej.

Najbardziej rozpowszechniona metoda pierwszej grupy (metoda V. Meyera) polega na tym, że odważoną próbkę substancji wyparuje się szybko w uprzednio ogrzanym naczyniu; w rezultacie z naczynia zostaje wyparta pewna ilość powietrza, którą zbiera się nad wodą w wycechowanym eudiometrze. Objętość wypartego powietrza pozwala wnioskować o objętości par badanej substancji, toteż, znając ilość substancji i jej objętość w stanie gazowym, można obliczyć gęstość jej pary d posługując się odpowiednimi tablicami oraz wzorem

$$d = S \frac{(1 + \alpha t) \cdot 587\,780}{(B - W) V},$$

w którym

S — masa substancji,

B — ciśnienie barometryczne sprowadzone do 0° ,

V — objętość powietrza,

t — temperatura, w której zmierzono objętość powietrza,

W — prężność pary wodnej w temperaturze t .

Oznaczywszy gęstość pary obliczamy ciężar cząsteczkowy ze znanego wzoru $M = 2d$.

Za pomocą podobnych metod można oznaczać ciężar cząsteczkowy tylko tych substancji, które przechodzą w stan gazowy bez rozkładu. Jednak wiele substancji organicznych ma zbyt wysokie temperatury wrzenia lub nawet ulega rozkładowi poniżej temperatury wrzenia. Dlatego dla chemika-organika większą wartość przedstawiają metody oparte na prawach rządzących ciśnieniem osmotycznym, w których do oznaczenia ciężaru cząsteczkowego używa się substancji rozpuszczonej.

Bezpośrednie oznaczanie ciśnienia osmotycznego jest rzeczą bardzo skomplikowaną, dlatego zazwyczaj dokonuje się pomiarów innych wielkości zależnych od ciśnienia osmotycznego, a mianowicie: podwyższenia temperatury wrzenia lub obniżenia temperatury krzepnięcia roztworów (depresji temperatury topnienia mieszanin).

Oceniając otrzymane rezultaty należy pamiętać, że na skutek mogącej nastąpić asocjacji cząsteczek substancji rozpuszczonej można czasem otrzymać różne wartości ciężaru cząsteczkowego, w zależności od stopnia stężenia roztworu. Substancje zawierające grupę wodorotlenową, np. alkohole, w większości przypadków skłonne są do asocjacji w rozpuszczalnikach, które nie zawierają grup wodorotlenowych. Poza tym prawidłowe oznaczenie obniżenia temperatury krzepnięcia możliwe jest tylko w tym przypadku, jeżeli wykryalizowuje czysty rozpuszczalnik, co nie zawsze ma miejsce. Jest samo przez się zrozumiałe, że w przypadku substancji dysocjujących nie można stosować rozpuszczalników, które wywołują dysocjację, ciężar cząsteczkowy bowiem okazałby się w tym przypadku mniejszy, niż jest w rzeczywistości.

Do oznaczania ciężaru cząsteczkowego substancji zarówno na podstawie podwyższenia temperatury wrzenia (metoda ebulioskopowa), jak i na podstawie obniżenia temperatury krzepnięcia (metoda krioskopowa) należy używać szczególnie czułych termometrów (termometry Beckmanna), umożliwiających odczytywanie temperatury co najmniejszy, niż jest w rzeczywistości.

Ciężar cząsteczkowy oblicza się za pomocą następującego wzoru:

$$M = \frac{100 p \cdot A}{P \cdot \Delta t},$$

w którym

M — ciężar cząsteczkowy,

p — odważka badanej substancji,

P — masa rozpuszczalnika,

Δt — oznaczone doświadczalnie obniżenie temperatury topnienia,

A — tzw. molarne obniżenie temperatury krzepnięcia lub molarne podwyższenie temperatury wrzenia, tzn. ta wartość obniżenia temperatury krzepnięcia lub podwyższenia temperatury wrzenia, którą osiąga się po rozpuszczeniu 1 mola substancji w 1000 g rozpuszczalnika.

W tablicach 1 i 2 podane są wartości A najczęściej stosowanych rozpuszczalników.

Tablica 1

Molarne obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	A	Rozpuszczalnik	A
Woda	1,853	p-Toluidyna	5,3
Kwas octowy lodowaty	3,9	Nitrobenzen	6,89
Dioksan	4,7	Naftalen	6,9
Benzen	5,07	Bromek etylenu	12,5
Uretan	4,14	Kamfora	40

Tablica 2

Molarne podwyższenie temperatury wrzenia najczęściej używanych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	A	Rozpuszczalnik	A
Woda	0,521	Octan etylu	2,79
Alkohol etylowy	1,04	Kwas octowy	3,07
Aceton	1,48	Fenol	3,60
Eter etylowy	1,83	Chloroform	3,80
Dwusiarczek węgla	2,29	Nitrobenzen	5,27
Benzen	2,64	Bromek etylenu	6,43

Bardzo dogodna jest metoda oznaczania ciężaru cząsteczkowego na podstawie obniżenia temperatury topnienia kamfory (R a s t); jest to właściwie odmiana metody krioskopowej. W związku z tym, że kamfora ma dość wysoką temperaturę topnienia (172°) i niezwykle dużą depresję cząsteczkową (40°), można za pomocą tej metody oznaczać z wystarczającą dokładnością ciężar cząsteczkowy bardzo dużej liczby substancji. Do wykonania pomiaru wystarczy zaledwie kilka miligramów substancji; temperaturę odczytuje się na zwykłym termometrze z dokładnością do $0,5^{\circ}$.

Znając wyniki elementarnej analizy ilościowej oraz wartość ciężaru cząsteczkowego można z łatwością wyprowadzić wzór empiryczny substancji organicznej.

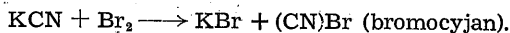
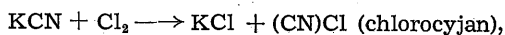
ROZWÓJ TEORII CHEMII ORGANICZNEJ W XIX W. PRZED POWSTANIEM TEORII BUTLEROWA

Pierwsze koncepcje teoretyczne w chemii organicznej były ściśle związane z tzw. teorią elektrochemiczną Berzeliusa. Opierając się głównie na zjawisku elektrolizy substancji nieorganicznych Berzelius doszedł do wniosku, że wszystkie substancje chemiczne składają się z elektroujemnych i elektrododatnich atomów lub grup atomów, które łączą się w cząsteczki dzięki siłom przyciągania elektrostatycznego. Teoria Berzeliusa dążyła do wyjaśnienia charakteru sił warunkujących łączenie się atomów w cząsteczki i była w swoim czasie teorią postępową; szczególnie sprzyjała ona rozwojowi chemii nieorganicznej. Natomiast próby zastosowania teorii elektrochemicznej do chemii organicznej napotykały poważne trudności. Co więcej, właśnie w dziedzinie chemii organicznej odkryto nowe fakty, które doprowadziły do ostatecznego upadku tej teorii. Jednak pierwsza teoria chemii organicznej — teoria rodników — nie tylko nie stała w sprzeczności z teorią elektrochemiczną, lecz, wręcz przeciwnie, była ściśle z nią związana.

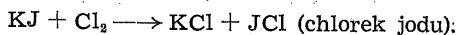
Teoria rodników. Podstawą doświadczalną, z której wyrosła teoria rodników, były badania nad pochodnymi cyjanu (Gay-Lussac, 1815). Badania te wykazały, że *w wielu przemianach chemicznych grupa złożona z kilku atomów przechodzi bez zmian z cząsteczki jednej substancji do cząsteczki innej substancji*, podobnie jak atomy pierwiastków przechodzą z cząsteczki do cząsteczki. Tak więc *grupa atomów zwana rodnikiem odgrywa rolę jak gdyby jednego atomu*, różniąc się od niego jedynie swym złożonym charakterem.

Tak np. rodnik cyjan CN wykazuje w reakcjach chemicznych duże podobieństwo do chlorowców. W kwasie cyjanowodorowym HCN atom wodoru związany jest z grupą cyjanową w ten sam sposób, jak w kwasie chlorowodorowym z atomem chloru. Można otrzymać szereg podobnych soli HCN i HCl za pomocą analogicznych reakcji podwójnej wymiany, np. KCl i KCN, AgCl i AgCN, HgCl₂ i Hg(CN)₂.

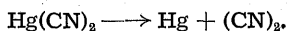
Odkryto również inne reakcje, podczas których grupa CN przechodzi bez zmian z jednej substancji do drugiej:



Powyższe reakcje przebiegają zupełnie podobnie, jak w przypadku halogenków, np.



I wreszcie, podobnie jak i chlorowce, można otrzymać cyjan w stanie wolnym



To, że teoria rodników została uznana w chemii, w dużym stopniu należy przypisać przeprowadzonym w późniejszym okresie (1832 r.) badaniom Liebiga i Wöhlera nad „olejkiem gorzkich migdałów“, tj. nad substancją, którą obecnie nazywamy aldehydem benzoesowym ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$). W toku badań nad reakcjami tej substancji otrzymano szereg związków, w skład cząsteczki których we wszystkich przypadkach wchodziło ugrupowanie atomów $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$, nazwane przez Liebiga i Wöhlera rodnikiem benzoilowym („benzoilem“):

- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{H}$ — wodorek benzoilu (aldehyd benzoesowy),
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{Cl}$ — chlorek benzoilu,
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{OH}$ — wodorotlenek benzoilu (kwas benzoesowy),
- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{ONa}$ — benzoesan sodu.

Wyniki tych badań zostały uznane za dowód, iż substancje organiczne składają się z rodników, podobnie jak nieorganiczne — z atomów. Wydawało się, że natura substancji organicznych została wyjaśniona, że chemia organiczna jest „chemią rodników złożonych“, a w jej rozwoju rozpoczyna się nowa era. Proponowano nawet zmianę nazwy „benzoil“ na „proin“ (z greck. — początek dnia) lub „ortrin“ (z greck. — świt).

Od tego czasu datują się wzmożone poszukiwania nowych rodników oraz badania nad wieloma reakcjami prowadzącymi do powstawania różnych połączeń tych rodników*.

W stosunkowo krótkim okresie czasu odkryto połączenia różnych rodników, np. metylu (CH_3), etylu (C_2H_5), acetylmu ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) i in. Otrzymano m. in. następujące pochodne metylu: CH_3Cl , CH_3Br , CH_3J (chlorek, bromek i jodek metylu), $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (tlenek metylu, czyli eter metylowy), CH_3OH (wodorotlenek metylu, czyli alkohol metylowy), CH_3HSO_4 (kwaśny siarczan metylu, czyli kwas metylosiarkowy) i in.

* Znaczenie tych badań polega również na tym, że na ich podstawie zrewidowano rolę tlenu w chemii. Począwszy od końca XVIII w., po upadku teorii flogistonu, tlenowi przypisywano szczególną rolę w chemii. Za jego cechą charakterystyczną uważano to, że łącząc się z metalami daje zasady, zaś z niemetalami — kwasy; traktowano go jako pierwiastek, który nadaje pewne specyficzne własności tym związkom, w skład których wchodzi. Poglądy, zgodnie z którymi tlen miał odgrywać w chemii nieorganicznej wyjątkową rolę, przeniesiono do chemii organicznej; tak np. uważano, że wiele substancji organicznych należy traktować jako tlenki pewnych rodników organicznych. Odkrycie faktu, że istnieje rodnik organiczny, benzoil, który w swym składzie już zawiera tlen, sprawiło, że ten ostatni utracił rolę głównego pierwiastka i stał się zwykłym pierwiastkiem chemicznym (przynajmniej w chemii organicznej).

W pewnym okresie rozwoju chemii organicznej teoria rodników oddała jej poważną usługę, będąc jak gdyby nicią przewodnią w badaniach nad substancjami organicznymi. Stało się to możliwe na skutek tego, że u podstaw teorii rodników leżało następujące, ważne uogólnienie: *podczas reakcji chemicznych pewne grupy atomów często przechodzą w stan nie zmienionym do cząsteczek powstających w wyniku tych reakcji.*

Jednocześnie jednak teoria rodników miała szereg braków o charakterze zasadniczym, których nie potrafiła przewyciężyć. Główne przyczyny, które spowodowały upadek tej teorii, były następujące:

1. Chociaż podstawowa teza teorii rodników — według której substancje organiczne utworzone są w podobny sposób z rodników, jak nieorganiczne z atomów — w znacznym stopniu sprzyjała badaniom nad związkami organicznymi w pewnym okresie rozwoju chemii organicznej, to jednak wskutek swego jednostronnego charakteru teoria ta nie mogła stać się na dłuższy okres czasu siłą motoryczną rozwoju nauki.

2. Teoria rodników była ściśle związana z elektrochemiczną hipotezą Berzeliusa, jako w pewnym sensie jej modyfikacja, dostosowana do potrzeb chemii organicznej. Tym samym zostały przeniesione do chemii organicznej wszystkie braki hipotezy elektrochemicznej, które na skutek pewnych własności specyficznych, cechujących związki organiczne, dawały się tu odczuć w jeszcze większym stopniu niż w chemii nieorganicznej.

Jedną ze słabych stron teorii rodników było to, że przyjmowała za możliwe istnienie rodników w stanie wolnym, opierając się na analogii z atomami pierwiastków. Uważano, że rodniki są prawie w tym samym stopniu trwałe, co atomy, i mogą ulegać zmianom jedynie pod wpływem energicznie działających czynników.

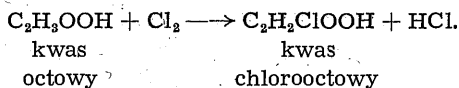
Nie umiejąc oznaczać ciężarów cząsteczkowych chemicy przyjmowali, że proste gazowe substancje nieorganiczne, np. wodór, tlen, chlor itd., mają wzory H, O, Cl, a nie H_2 , O_2 , Cl_2 . Z tego samego powodu uważano, że podczas ogrzewania cyjanku rtęciowego powstaje wolny rodnik CN, a podczas reakcji jodku metylu oraz jodku etylu z sodem — wolne rodniki: metyl i etyl. Kiedy stwierdzono, że wymienione związki nie są wolnymi rodnikami, lecz mają podwójny ciężar cząsteczkowy, odpowiadający wzorom $(CN)_2$, $(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2$ itd., podstawy teorii rodników były już w znacznym stopniu zachwiane*.

* W latach 30-tych XX w. udało się otrzymać najprostsze rodniki organiczne (metyl, etyl, metylen) w stanie wolnym oraz zbadać ich własności. Cechuje je niezwykłą reaktywność, tak że nawet w atmosferze gazu obojętnego istnieją w stanie wolnym zaledwie w ciągu tysięcznych części sekundy, łącząc się wzajemnie przy zderzeniach (zjawisko „rekombinacji“).

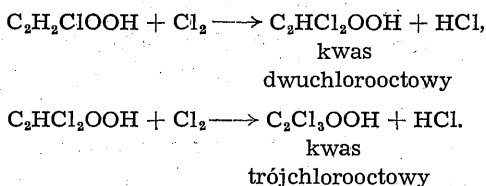
Jednak decydujący cios teorii rodników zadał dopiero chemik francuski D u m a s; odkrył on reakcje chemiczne, podczas których pewne ogólnie znane rodniki zmieniały swój skład z niezwykłą łatwością.

Badając działanie chloru na substancje organiczne Dumas stwierdził, że atomy chloru mogą wchodzić na miejsce atomów wodoru („reakcja metatepsji“). Szczególnie zadziwiające wydawały się reakcje zamiany wodoru na chlor w cząsteczce kwasu octowego, który według Berzeliusa miał wzór C_2H_3OOH .

Podczas działania chloru na kwas octowy atom wodoru w rodniku acetylowym z łatwością został podstawiony przez atom chloru, przy czym substancja, która powstała w wyniku tej reakcji, niewiele się różniła pod względem własności chemicznych od samego kwasu octowego.



Działając dalej chlorem na otrzymany związek, z łatwością osiągnano zamianę drugiego, a następnie trzeciego atomu wodoru na atom chloru:



Związki powstające w wyniku tych reakcji również mało różniły się pod względem własności chemicznych zarówno od kwasu chlorooctowego, jak i od octowego.

Tak więc okazało się, że nie tylko sam rodnik uległ zmianom, lecz również i to, że zamiana elektrododatniego wodoru na elektroujemny chlor w małym tylko stopniu wpływa na własności chemiczne związku.

Wszystko to wydawało się zwolennikom teorii rodników zupełnie nieprawdopodobne; Berzelius i jego uczniowie zaatakowali Dumasa w sposób niezwykle gwałtowny, niemal że nie spotykany w nauce, podając w wątpliwość wyniki jego badań*. Jak się jednak okazało, słuszność była po stronie Dumasa, a teoria rodników została z czasem odrzucona. W nie-

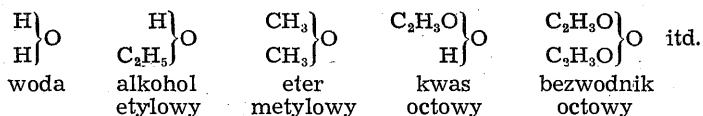
* W niemieckim czasopiśmie chemicznym „Annalen der Chemie und Pharmacie” ukazał się w tym czasie list Wöhlera (pod pseudonimem S. C. H. Windlera), który był wyraźną drwiną, skierowaną przeciwko pracom Dumasa. W liście tym autor donosił, że udało mu się podstawić chlorem wszystkie atomy wodoru, tlenu i węgla, zawarte w celulozie ($C_6H_{10}O_5$), która pomimo to nie zmieniła swych własności, oraz że z waty składającej się z czystego chloru produkuje się w Londynie doskonałe, ciepłe nabruszniki.

długim czasie wyparła ją nowa teoria, która została nazwana teorią typów.

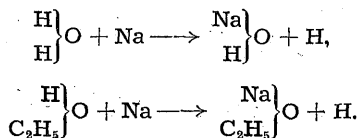
Teoria typów. Jak już widzieliśmy, teoria rodników zwracała uwagę na tę część cząsteczki substancji organicznych, która podczas zwykłych reakcji chemicznych nie ulega zmianom. Mniej uwagi zwracano na zmienną część cząsteczki i na przyczyny jej zmienności. Teoria typów, która zajęła miejsce teorii rodników, zwróciła natomiast uwagę właśnie na najbardziej zmienne części cząsteczek i na przyczyny warunkujące tę zmienność. Po długich poszukiwaniach (prawa podstawienia, mechaniczna teoria typów, teoria jąder i in.) znaleziono następujące wytłumaczenie przyczyn zmienności cząsteczek organicznych oraz charakteru zachodzących w nich zmian. *Reakcje związków organicznych wykazują głębokie podobieństwo do reakcji najprostszych związków nieorganicznych*; można uważać, że substancje organiczne wywodzą się z najprostszych związków nieorganicznych, w których jeden lub kilka atomów zamienione zostało na grupy atomów nazwane „resztami“ (aby uniknąć zdyskredytowanego słowa „rodnik“). Te najprostsze substancje nieorganiczne są dla wywodzących się z nich substancji organicznych *typami*, w tym sensie, że cząsteczki substancji organicznych dają reakcje charakterystyczne („typowe“) tych cząsteczek nieorganicznych, do których typu należą.

Poglądy te wydawały się zrozumiałe i przekonujące, gdy jako typy substancji organicznych przyjęto związki różnych pierwiastków z wodorem.

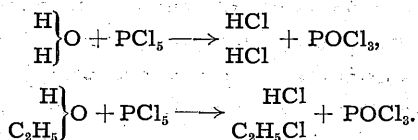
Najpierw sformułowano typ wody, do którego zaliczono rozmaite substancje organiczne zawierające tlen. Związki organiczne można otrzymać z wody przez zamianę jednego lub dwóch atomów wodoru na „reszty“:



Tak np. reakcje chemiczne alkoholu tłumaczono podobieństwem do reakcyj wody. Jak wiadomo, atom wodoru wchodzący w skład wody zostaje pod wpływem działania sodu metalicznego podstawiony przez atom sodu. W podobny sposób w alkoholu etylowym „typowy“ dla wody atom wodoru (który nie został podstawiony przez resztę etylową) też może ulec podstawieniu przez atom sodu. Przebieg obydwu reakcji oraz ich produkty są podobne:



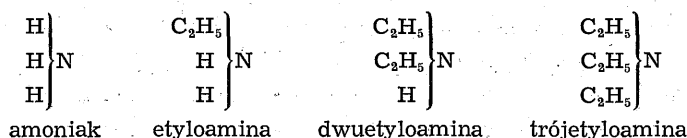
Również pięciochlorek fosforu reaguje z alkoholem zupełnie w ten sam sposób, jak i z wodą; tlen i dwa atomy chloru wymieniają między sobą zajmowane uprzednio miejsca:



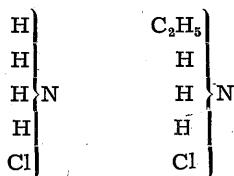
W pierwszym przypadku oprócz cząsteczki tlenochloru fosforu powstają dwie cząsteczki chlorowodoru, w drugim zaś — odpowiednio do zmienionego składu cząsteczki powstaje jedna cząsteczka chlorowodoru i jedna cząsteczka chloru etylu.

Eter metylowy nie zawiera atomów wodoru pochodzących od typu wody, toteż nie reaguje z sodem.

Dużym sukcesem teorii typów było odkrycie związków typu amoniaku, czyli zasad organicznych, które nazwano *aminami*. Amoniak zawiera trzy atomy wodoru, które można wymieniać na reszty organiczne:

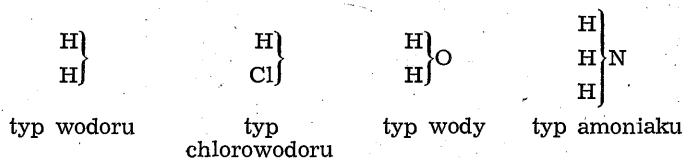


Najpierw otrzymano etyloaminę; okazało się, że ma ona wszystkie typowe własności amoniaku. Jest to gaz rozpuszczalny w wodzie i tworzący roztwór o odczynie zasadowym. Z kwasami etyloamina tworzy sole podobne do soli amonowych:



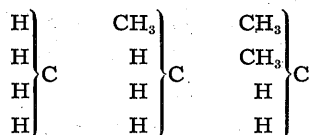
Nieco później otrzymano wszystkie trzy związki typu amoniaku oraz czwarty, wywodzący się od chloru amonowego, w którym wszystkie cztery atomy wodoru zostały podstawione przez reszty.

Ostatecznie wprowadzono następujące główne typy:

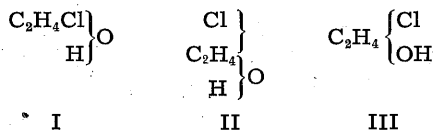


Teoria typów umożliwiła opracowanie dość dobrej klasyfikacji związków organicznych, zbliżonej do klasyfikacji stosowanej obecnie; została ona nazwana przez Gerharta systemem „unitarnym”^{*}. System ten wprowadzał podział substancji organicznych na grupy, do których włączane były związki mające szereg wspólnych własności chemicznych. Na podstawie faktu przynależności substancji do określonej grupy można było czasem podać z góry metody jej otrzymywania oraz niektóre własności chemiczne. Poza tym porównanie własności chemicznych substancji należących do tej samej grupy lub też do różnych grup umożliwiło również odkrycie pewnych prawidłowości, którym podporządkowane są zmiany własności fizycznych substancji organicznych, uzależnione od zmiany ich składu.

Ostatnim sukcesem teorii typów było wprowadzenie typu metanu. Od tego typu wywodzono różne węglowodory, np.:



W miarę dalszego gromadzenia się materiału doświadczalnego ramy teorii typów stawały się zbyt ciasne dla dalszego rozwoju chemii organicznej. Chcąc uratować teorię typów zwolennicy jej zaczęli ją komplikować. Tak np. wprowadzono pojęcie typów złożonych oraz mieszanych. Dążąc do uwidocznienia, za pomocą wzorów typowych, możliwości otrzymywania danej substancji organicznej z szeregu związków, a nie tylko z jednego, oraz pragnąc poza tym uwidocznienie jej zdolność do tworzenia różnych związków w wyniku przemian chemicznych, zwolennicy teorii typów zaczęli używać do oznaczania jednej substancji kilku wzorów, np. w przypadku chlorohydryny etylenu:



We wzorze I znalazł odbicie fakt, iż chlorohydryna etylenu jest alkoholem chloroetylowym i zalicza się do typu wody; wzór II przedstawia chlorohydrynę etylenu jako pochodną typu mieszanego: „woda-kwas solny”; we wzorze III ten sam związek przedstawiony jest jako pochodna

^{*} Dla odróżnienia od systemu „dualistycznego”, opartego na elektrochemicznej teorii Berzeliusa, która postulowała istnienie w cząsteczkach pewnej polarność atomów oraz grup atomów (rodników).

etanu, w którym na miejscu dwóch atomów wodoru znajduje się atom chloru oraz grupa wodorotlenowa*.

W wielu przypadkach jedną i tę samą substancję oznaczano za pomocą kilkudziesięciu wzorów typowych. W miarę jak odkrywano nowe własności związku, liczba wzorów typowych wzrastała. Teoria typów znalazła się w ślepym zaułku: nie nadążała za doświadczeniem i była zupełnie bezradna, gdy chodziło o przewidywanie nowych faktów.

Wiele przyczyn składało się na to, że teoria typów hamowała rozwój chemii organicznej. Najważniejszą z nich było to, że zwolennicy teorii typów nie chcieli ze względów zasadniczych zajmować się zagadnieniem budowy grup atomów wchodzących w skład cząsteczek substancji organicznych, grup, które uprzednio nazywano rodnikami, a obecnie — resztami. Uważali oni, że nie można rozwiązać tego zagadnienia za pomocą chemicznych metod badania. Jeśli weźmie się pod uwagę, że w tym czasie fizyczne metody badań zaczynały dopiero powstawać, wówczas stanie się jasne, że taki stan rzeczy był równoznaczny z zupełnym zaniechaniem badań nad budową cząsteczek i uznaniem tej budowy za niepoznawalną.

Chemik francuski Gerhardt**, któremu w głównej mierze zawdzięcza swe powstanie i rozwój teoria typów, nie wysuwał żadnych hipotez co do wewnętrznej struktury cząsteczek, lecz brał pod uwagę wyłącznie ich skład, który jego zdaniem decydował o tym, jakim przemianom chemicznym podlegają te cząsteczki. Twierdząc, iż budowy cząsteczek nie można poznać na podstawie znajomości ich przemian chemicznych, Gerhardt opierał się na tym, że podczas reakcji chemicznych cząsteczka zmienia się, staje się czymś nowym. Stąd wyciągał on wniosek, że za pomocą metod chemicznych nie możemy poznać obecnego stanu cząsteczki, lecz tylko jej stan przeszły lub przyszły. Tak więc wszelkie próby wyjaśnienia budowy substancji chemicznych były z góry odrzucane. Opierając się na tych właśnie poglądach Gerhardta, które można scharakteryzować jako swoisty agnostycyzm chemiczny, zwolennicy teorii typów używali różnych wzorów dla oznaczania tej samej substancji, w zależności od reakcji, którą chcieli wyrazić.

Pod koniec lat 50-tych ubiegłego stulecia nagromadziła się w dziedzinie

* Na tym przykładzie można przekonać się, jak wielki zameęt wytworzył się w tym czasie w teorii typów; wzór ten nie jest już właściwie wzorem typowym, gdyż typ etanu w ogóle nie istniał.

** Charles Frédéric Gerhardt (1816—1856), uczeń Liebiga, podał pierwszą klasyfikację w dziedzinie chemii organicznej opartą na podstawach naukowych. Jego badania (przeprowadzone wspólnie z Laurentem) nad chloropochodnymi związków organicznych odegrały poważną rolę w rozwoju poglądów unitarystycznych w chemii organicznej.

chemii organicznej ogromna ilość faktów, które wymagały odpowiedniej interpretacji. Na tle nieustannego wzrostu ilości znanych faktów doświadczalnych szczególnie ostro dawało się odczuć, iż koncepcje teoretyczne, panujące w chemii organicznej, są nie wystarczające. Teoria pozostawała w tyle za praktyką, za doświadczeniem, co wpływało bardzo niekorzystnie na przebieg badań doświadczalnych w laboratoriach; chemicy często przeprowadzali badania na chybił trafił, na ślepo; nieraz nie znali nawet natury otrzymywanych związków ani też istoty reakcji, które doprowadziły do ich powstania. Tak np. angielski badacz Perkin przez utlenienie zanieczyszczonej aniliny otrzymał w 1856 r. barwnik zwany *moweiną*, lecz nie mógł nic powiedzieć o mechanizmie tej reakcji. Poza tym dodać należy, że Perkin bynajmniej nie dążył do syntezy barwnika, lecz chciał otrzymać chininę. Używając trafnego określenia Wöhlera można powiedzieć, że chemia organiczna przypominała w tym okresie nieprzebyty las, pełen cudownych przedmiotów, ogromną gęstwinę bez wyjścia, bez końca.

TEORIA BUDOWY ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH BUTLEROWA*

Pod koniec lat 50-tych ubiegłego stulecia w chemii wytworzyła się sytuacja, którą cechowało wyraźne nienadążanie teorii za rozrostem materiału doświadczalnego. To nienadążanie teorii hamowało dalszy rozwój nauki.

Aby móc rozwiązywać palące problemy chemii organicznej, należało znaleźć odpowiedź na zasadnicze pytanie: czy cząsteczki są chaotycznym zbiorem atomów, utrzymującym się jako całość dzięki siłom przyciągania, czy też są cząstkami o określonej budowie, którą można ustalić na podstawie wyników badań nad własnościami substancji. Teoria typów Gerhardtta, którą z pewnymi zastrzeżeniami uznawała w tym czasie większość chemików, nie zajmowała się zagadnieniem budowy cząsteczek ze względów zasadniczych, gdyż uważała ją za niepoznawalną „rzecz samą w sobie”. Jednak w tym czasie chemia organiczna dysponowała już faktami i uogólnieniami, które mogły służyć za podstawę do rozwiązania zagadnienia budowy cząsteczek. Na przykład teoria rodników wniosła do chemii organicznej niezwykle ważne uogólnienie; zgodnie z nim podczas reakcji chemicznych pewne grupy atomów przechodzą w stanie nie zmienionym

* Aleksander Michajłowicz Butlerow (1828—1886) był twórcą teorii budowy związków chemicznych, która stanowi podstawę współczesnej chemii organicznej. Przeprowadził pierwszą syntezę substancji o charakterze węglowodanu (metylenitanu). Odkrył alkohole trzeciorzędowe i wykonał szereg doniosłych badań nad przemianami jodku metylenowego. Swoimi badaniami nad polimeryzacją izobutyleny stworzył podstawy syntezy polimerycznych związków wielkocząsteczkowych. Jest on autorem pierwszego podręcznika opartego na zasadach teorii budowy chemicznej.

z jednych cząsteczek do drugich. Teoria typów ze swej strony przyczyniła się w poważnym stopniu do poznania najbardziej zmiennych fragmentów cząsteczek oraz do poznania przyczyn tej zmienności.

Niezwykle ważne znaczenie miało odkrycie wartościowości pierwiastków.

Badając skład związków metaloorganicznych Frankland* stwierdził (1853), że każdy metal tworzy połączenia ze ściśle określoną liczbą rodników; liczbę tę nazywamy właśnie *wartościowością* danego metalu.

Otrzymano m. in. następujące związki:

CH_3Na	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$
metylek	dwumetylek	trójmetylek	czterometylek
sodu	rtęci	glinu	cynny

Stawało się oczywiste, że atomy mogą łączyć się w cząsteczki wyłącznie w stosunku określonym przez wartościowość pierwiastków. Stwierdzono m. in., że węgiel jest czterowartościowy (Kekulé).

Odkrycie zjawiska wartościowości nasuwało od razu myśl, iż cząsteczki mają określoną budowę. Należało jeszcze wyjaśnić, w jaki sposób można zbadać budowę cząsteczek. Zagadnienia tego nie można było rozwiązać bez opracowania postępowej, prawdziwie naukowej teorii chemii organicznej. Opracowania takiej teorii wymagała również praktyka, a przede wszystkim szybko rozwijający się przemysł chemiczny.

Rozwój przemysłu i techniki zawsze wywierał silny wpływ na rozwój nauki. W liście do Starkenburga Engels pisał: „Jeśli technika... zależy przeważnie od stanu nauki, to nauka zależna jest w daleko większym stopniu od *stanu* i od *potrzeb* techniki. Jeśli w społeczeństwie ukazuje się pewna potrzeba techniczna, pomaga ona postępowi nauki więcej niż dzie sięć uniwersytetów. Cała hydrostatyka (Torricelli itd.) wywołana została potrzebą regulowania potoków górskich we Włoszech w XVI i XVII stuleciu. Wiemy coś rozsądniejszego o elektryczności dopiero od czasu możliwości jej technicznego zastosowania”***.

Nie ulega wątpliwości, że potrzeby chemii stosowanej przyczyniły się w dużym stopniu do powstania teorii budowy chemicznej.

Tak więc mimo chaosu i zamętu panującego w teorii chemii organicznej pod koniec lat 50-tych ubiegłego stulecia istniały już warunki, które umożliwiały stworzenie prawdziwie naukowej teorii chemii organicznej; ten doniosły problem oczekiwał od chemików rozwiązania.

W swoim czasie Marks pisał: „...ludzkość stawia sobie zawsze tylko

* Edward Frankland (1825—1899), chemik angielski. Szczególnie duży rozgłos zyskały jego badania w dziedzinie związków metaloorganicznych.

** K. Marks, F. Engels, Dzieła wybrane, t. II, Warszawa 1949, KiW, str. 482.

takie zadania, które jest w stanie rozwiązać, albowiem przy bliższym ich rozpatrzeniu okazuje się zawsze, że samo zadanie wyłania się dopiero wówczas, kiedy warunki materialne do jego rozwiązania już istnieją lub co najmniej znajdują się w procesie stawania się**.

Do rozwiązania wielkiego problemu stworzenia podstawowej teorii chemii organicznej potrzebny był jasny umysł, który by potrafił znaleźć nowy stosunek do nagromadzonych faktów doświadczalnych, zerwać z ustalonymi tradycjami teoretycznymi i pójść nową drogą. Zaszczyt rozwiązania tego problemu przypadł w udziale Butlerowowi.

Butlerow był zdecydowanym przeciwnikiem podstawowej agnostycystycznej tezy teorii typów, według której budowa cząsteczek jest niepoznawalna. Wykazał on, że cząsteczki mają określoną strukturę, że atomy wchodząc w ich skład są rozmieszczone w określony sposób; twierdził, że można poznać budowę cząsteczek badając własności chemiczne substancji i, odwrotnie, znając budowę można określić z góry wiele własności danego związku. Tezę tę Butlerow poparł znanymi w owym czasie faktami i co więcej na tej podstawie przewidział możliwość istnienia nowych substancji, które w późniejszym okresie zostały odkryte przez niego oraz przez innych chemików. Tym samym Butlerow zajął w tej kwestii stanowisko zdecydowanie materialistyczne.

Podstawową tezę swej teorii Butlerow sformułował w 1861 r. w artykule pt. „O budowie chemicznej substancyj”. Pisał on tam: „Wychodząc z poglądu, że każdy atom chemiczny** wchodzący w skład ciała bierze udział w jego tworzeniu i działa tutaj określoną ilością przynależnej mu siły chemicznej (powinowactwa) nazywam budową chemiczną rozkład działania tej siły, w wyniku którego atomy chemiczne, wpływając na siebie pośrednio albo bezpośrednio, łączą się w cząsteczkę chemiczną”***.

* K. Marks, Przyczynek do krytyki ekonomii politycznej, Przedmowa. W: K. Marks, F. Engels, Dzieła wybrane, t. I, Warszawa 1949, KiW, str. 338.

** Aby zrozumieć, dlaczego Butlerow mówi o atomie „chemicznym”, należy wziąć pod uwagę, że w połowie XIX w. fizycy i chemicy mówili o hipotezie, a nie o teorii atomistycznej, i że samo istnienie atomów fizycznych (w sensie tej hipotezy) uważane było za jeszcze nie udowodnione. Dla Butlerowa hipoteza atomistyczna była „prawdopodobna”; wyrażał on przekonanie — wbrew zdaniu Gerhardta i Kolbe — że ludzie nauczą się w przyszłości określać rozmieszczenie w przestrzeni atomów zawartych w cząsteczce. Jednakże uważając, że ustalenie rozmieszczenia atomów w przestrzeni jest przy ówczesnym stanie nauki niemożliwe, Butlerow wolał mówić o atomach chemicznych, czyli o najmniejszych ilościach pierwiastków, wchodzących w skład cząsteczek, i dzięki temu uniknął tego impasu, w którym znalazł się Gerhardt i Kolbe, i tych sprzeczności, w które zaplątał się Kekulé.

*** A. M. Butlerow, Teoria budowy związków organicznych, Warszawa 1953, PWN, str. 35 (tłumaczenie z rosyjskiego).

Ustaliwszy pojęcie budowy chemicznej Butlerow podaje nową definicję dotyczącą natury substancji: „o naturze chemicznej złożonej cząsteczki decyduje natura jej składników elementarnych, ich ilość i jej budowa*.

Ta zupełnie nowa, rewolucyjna dla swego okresu teza stała się podstawą całego późniejszego rozwoju chemii organicznej, wynikało z niej bowiem, że budowę chemiczną substancji złożonej można ustalić na podstawie jej (substancji) przemian, a jej własności chemiczne (reaktywność) można określić z góry, na podstawie znajomości jej budowy chemicznej. Butlerow zaznacza, że do określenia budowy chemicznej można wykorzystać wszystkie rodzaje reakcji: reakcje łączenia się (syntezy), rozkładu (analizy) oraz podwójnej wymiany (podstawienia). Butlerow zupełnie słusznie uważał, że określać w ten sposób budowę chemiczną można będzie tylko w tym przypadku, jeżeli reszty cząsteczek nie biorące bezpośredniego udziału w reakcji będą zachowywały swą budowę chemiczną.

Z tezy teorii budowy chemicznej mówiącej o zależności własności chemicznych związku od jego budowy wypływają poglądy Butlerowa dotyczące znaczenia wzorów strukturalnych. Butlerow sądził, że dla każdego związku możliwy jest tylko jeden wzór strukturalny, przy czym w przyszłości, kiedy zostanie całkowicie wyjaśniona zależność własności od budowy, wzór związku będzie wyrażał wszystkie jego własności.

Przez sformułowanie pojęcia budowy chemicznej oraz natury substancji Butlerow wyprowadził chemię z labiryntu wzorów typowych, wskazał drogę do zgłębienia budowy wewnętrznej cząsteczek, stworzył podstawy teoretyczne, umożliwiające zrozumienie procesów chemicznych i wytyczenie nowych dróg syntezy.

Od pierwszej chwili swego istnienia teoria Butlerowa umożliwiała prowadzenie badań doświadczalnych według z góry nakreślonego planu. Pionierem był tu sam Butlerow; dokonał on syntezy pierwszego alkoholu trzeciorzędowego, *trójmetylokarbinolu*, którego istnienie przewidział na podstawie swej teorii; później, kierując się teorią budowy, Butlerow otrzymał również inne alkohole trzeciorzędowe.

Do dalszego rozwoju teorii Butlerowa w wielkim stopniu przyczyniły się prace dużej grupy chemików rosyjskich: Markownikowa, Zajcewa, Wagnera, Lwowa, Fławickiego, Faworskiego i in.

Wspaniałym sukcesem teorii budowy chemicznej było to, że wyjaśniła ona istotę zjawiska izomerii, odkrytego w latach 20-tych ubiegłego wieku.

Jak wiadomo, w końcu XVIII w. zostało odkryte *prawo stosunków stałych*, zgodnie z którym każda substancja ma określony stały skład. W cią-

* A. M. Butlerow, Teoria budowy związków organicznych, Warszawa 1953, PWN, str. 35 (tłumaczenie z rosyjskiego).

gu kilkudziesięciu lat prawu temu przypisywano również znaczenie odwrotne, tzn. sądzono, iż dany określony skład ma tylko jedna określona substancja. Badania szeregu substancji organicznych wykazały niesłuszność tego poglądu. W 1823 r. Liebig stwierdził podczas badań nad piorunianem srebrowym, że ma on ten sam skład (AgCNO), co otrzymany w 1822 r. przez Wöhlera izocyjanian srebrowy, który od piorunianu znacznie się różnił.

Ten godny uwagi fakt wkrótce przestał być faktem odosobnionym; niedługo potem odkryto wiele innych substancji, które miały identyczny skład, lecz różne własności. Od 1830 r. zjawisko to zaczęto nazywać *izomerią* (z greck. — złożony z jednakowych części), a substancje o jednakowym składzie — *izomerami*. Próby wytłumaczenia istoty izomerii za pomocą teorii rodników oraz teorii typów miały charakter jednostronny (jak same te teorie) i dlatego nie dawały zadowalających rezultatów. Właściwie w ciągu niemal że czterech dziesiątków lat nie znaleziono teoretycznej interpretacji zjawiska izomerii. Dopiero po ogłoszeniu przez Butlerowa teorii budowy chemicznej powstała możliwość wytłumaczenia tego zjawiska.

Jak już wspomniano, według teorii Butlerowa, o naturze substancji decyduje nie tylko charakter i ilość atomów wchodzących w skład cząsteczki, lecz również jej struktura, budowa chemiczna. Stąd w sposób oczywisty wypływa możliwość istnienia substancji, które miałyby identyczny skład oraz ciężar cząsteczkowy, a które jednak różniłyby się od siebie zasadniczo wskutek różnej budowy chemicznej. Tak więc zjawisko izomerii zostało wytłumaczone w sposób naturalny i prosty różnicą w budowie chemicznej.

Należy podkreślić, że Butlerow odkrył również i wytłumaczył zjawisko *izomerii dynamicznej*, polegające na tym, że w określonych warunkach dwa (lub więcej) izomery z łatwością przekształcają się wzajemnie jeden w drugi (obecnie zjawisko to nosi nazwę *tautomerii*).

Zagadnienie izomerii było dla teorii Butlerowa poważną próbą, z której wyszła ona zwycięsko.

Godną podkreślenia cechą charakterystyczną poglądów Butlerowa było to, że bynajmniej nie uważał on cząsteczki za jakiś twór nieruchomy, w którym poszczególne atomy składają się na pozbawioną życia konstrukcję. W związku z tym Butlerow pisał: „obecnie patrzymy na związek chemiczny nie jak na coś martwego, nieruchomego, przeciwnie, przyjmujemy, że obdarzony jest on stałym ruchem zawartym w najmniejszych nawet jego cząsteczkach, w których poszczególne wzajemne stany ulegają ciągłym zmianom, a suma ich daje pewną stałą średnią wartość. Możliwe, że zachodzą też przy tym stałe zmiany w cząsteczkach chemicznych wcho-

dzących w skład związków, lecz wszystko to sprowadza się do określonego stanu średniego substancji jako całości. Słowem, zawsze w ogóle mamy do czynienia z określonym stanem równowagi ruchomej. Patrząc na istotę związku chemicznego i na reakcje chemiczne z takiego dynamicznego punktu widzenia, możemy łatwo wytłumaczyć takie zjawisko, które z dawnego punktu widzenia były całkowicie niezrozumiałe. Wystarczy wskazać na przykład na dysocjację — na to, jak łatwo teraz wyjaśniamy reakcje odwracalne itp.”*

Jasne, niezbite tezy teorii budowy chemicznej Butlerowa zapewniły jej wkrótce powszechne uznanie.

Jednakże jednocześnie dało się zauważyć dążenie do przemilczania zasług Butlerowa i przypisania autorstwa teorii budowy Kekulému oraz Couperowi.

Już w kilka lat po ogłoszeniu teorii budowy Butlerow zmuszony był bronić swych praw pierwszeństwa przed zakusami niektórych chemików zagranicznych, którzy początkowo nie uznawali, a nawet nie rozumieli jego teorii, później zaś próbowali przypisać sobie zasługę opracowania podstawowych tez tej teorii.

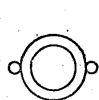
W 1867 r. w „Podaniu w sprawie wyjazdu za granicę“ Butlerow pisał: „Podczas mego poprzedniego, pięciomiesięcznego pobytu za granicą w 1861 r. opublikowałem i wygłosiłem na Zjeździe Niemieckich Lekarzy i Przyrodników artykuł «O budowie chemicznej substancyj» ... Od tego czasu we wszystkich swoich pracach stale przytaczałem zasadę budowy chemicznej. Pewne konsekwencje tej zasady szczegółowo omówiłem w artykule o wytłumaczeniu przypadków izomerii, a później przyjąłem ją za podstawę swego podręcznika chemii organicznej. Fakty odkryte przeze mnie w ostatnich latach i rozmaite odkrycia innych chemików poparły moje poglądy. (Przepowiedziany przeze mnie izomer kwasu dwuglikoloamidowego — kwas dwuglikoloaminowy — wykryty przez Heintza, doświadczenia moje i doświadczenia Friedela wykazały istnienie izomerycznych węglowodorów nasyconych o z góry określonej budowie; wyjaśnienie działania związków cynkoorganicznych na estry kwasu szczawiowego, które podałem opierając się na zasadzie budowy chemicznej, potwierdzili Frankland i Duppa i in.). Wszystko to nie przeszkadza jednak liczным uczonym zagranicznym nie uznawać w dostatecznym stopniu mego udziału w opracowaniu poglądów, które zaczynają obecnie panować w nauce, i nierzadko podawać jako nowość to, o czym ja już mówiłem”**.

* A. M. Butlerow, Teoria budowy związków organicznych, Warszawa 1953, PWN, str. 98—99 (tłumaczenie z rosyjskiego).

** Tamże, str. 164—165.

W artykule „O nowej teorii chemicznej” opublikowanym w 1858 r. Couper po-
dał szereg wzorów strukturalnych związków organicznych; niektóre z nich były pra-
widłowe. Jednak żaden z nich nie został uzasadniony z punktu widzenia doświadczal-
nego; więcej nawet, Couper zupełnie nie stawiał kwestii możliwości ich sprawdze-
nia na drodze doświadczalnej. Jego wzory były oparte na formalnej interpretacji
pojęć wartościowości i wiązania, a częściowo po prostu na intuicji. Poglądów Coupera
nie można zatem w ogóle nazwać teorią.

W 1861 r. próbę przedstawienia związków organicznych za pomocą wzorów konsty-
tucyjnych przedsięwziął Loschmidt. Do opracowania tych wzorów podchodził
on jako fizyk. Atomy uważał za najmniejsze cząstki materii, znajdujące się we-
wnątrz sfer działania sił przyciągania i odpychania. W miarę zbliżania się atomów
siły te osiągają równowagę i atomy zarówno tego samego, jak i różnych pierwiastków
utrzymują się wzajemnie w pewnym położeniu równowagi. Sfery działania sił w po-
bliżu atomów oznaczał Loschmidt w postaci kółek (np. pojedyncze kółko oznaczało
atom węgla lub wodoru, podwójne — tlenu, a potrójne — azotu). A oto kilka przy-
kładów tych wzorów:



woda



amoniak

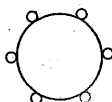


metan



etylen

Loschmidt uważał, że trudno wyrobić sobie pojęcie, mające choćby pewne cechy
prawdopodobieństwa, o sposobie powiązania sześciu atomów węgla w benzenie
i pierścien jego oznaczał symbolem



benzen

Dobierając wzory Loschmidt, w przeciwieństwie do Coupera, brał pod uwagę nie
tylko kwestię wartościowości (dla określenia wartościowości używał on terminu
Pollenz), lecz kierował się również względami natury chemicznej. Jednakże stosowa-
na przez Loschmidta metoda wyprowadzania wzorów była jako całość metodą ab-
strakcyjną, a często nawet nie była po prostu niczym poparta. Tak np. nie dysponu-
jąc faktami z dziedziny chemii Loschmidt starał się wyprowadzić w sposób czysto
spekulatywny nawet tak złożone wzory, jak wzory indyga, kwasu moczowego i in.

Nic dziwnego, że wzory te okazały się błędne.

Jak się okazało, wiele spośród wzorów podanych przez Loschmidta trafnie od-
zwierciedlało rzeczywisty stan rzeczy; pomimo to jednak praca jego przeszła niemal
zupełnie bez echa i nie wywarła prawie żadnego wpływu na rozwój teorii chemii or-
ganicznej. Jeżeli chodzi o Kekulégo, wprowadził on do chemii organicznej typ me-
tanu, ustalił czterowartościowość węgla oraz wysunął szereg słusznych wniosków
dotyczących sposobów łączenia się atomów, co wyrażał za pomocą wzorów graficz-
nych. Jednak nawet po r. 1861 Kekulé nie stosował konsekwentnie swych poglądów.
Tak np. drugi tom jego podręcznika, który ukazał się w 1863 r., opierał się nadal
na teorii typów. Swoim wzorom Kekulé nie przypisywał znaczenia wzorów budowy,
pragnął tylko za pomocą nich wyrazić reaktywność związków.

Podobnie jak inni zwolennicy teorii typów Kekulé wyrażał ten sam związek chemiczny kilkoma wzorami typowymi Aby wyrazić np. możliwe reakcje kwasu octowego, potrzeba — zdaniem Kekulégo — ośmiu wzorów.

Stąd widać, że chociaż poglądy Kekulégo były zbliżone do koncepcji teorii strukturalnej, to jednak nie potrafił on wyrzec się całkowicie poglądów związanych z teorią typów.

Decydującą rolę Butlerowa i jego pierwszeństwo w dziele opracowania teorii budowy chemicznej dobitnie podkreślił wielki uczony rosyjski *Mendelejew*, polecając go w 1867 r. Uniwersytetowi Petersburskiemu. *Mendelejew* pisał, że Butlerow drogą badań nad reakcjami chemicznymi „...usiłuje dotrzeć do samej głębi tych przyczyn, które zespalają różne pierwiastki w jedną całość, nadają każdemu pierwiastkowi zdolność samodzielnego brania udziału w pewnej liczbie reakcji, różnicę zaś własności przypisuje odmiennej więzi łączącej pierwiastki”^{*}.

Dalej *Mendelejew* pisze: „Idee te przeblyskiwały już wcześniej; zostały one wyłożone fragmentarycznie przez *Coupera*, pojawiły się u szeregu uczonych, którzy nie uznawali *Gerhardta*; można je dostrzec w zapiskach takich uczonych, jak *Kekulé*, ze stanowiska których wynika w sposób niedwuznaczny, że niczemu nie wierzą, że całą teorię uważają tylko za pewien rodzaj systematyki”^{**}.

Na szczególne podkreślenie zasługuje krytyczny stosunek *Butlerowa* do swej teorii. Wystarczy wspomnieć, jak gwałtownie reagował *Berzelius* na próby krytyki, ze strony innych uczonych, jego hipotezy elektrochemicznej, jak wrogo odnosił się do nowych faktów, które nie dawały się pogodzić z jego poglądami, a można będzie zrozumieć, jak głęboko słuszny był stosunek *Butlerowa* do swego dzieła — teorii budowy chemicznej.

Butlerow pisał „...muszę zwrócić uwagę na to, że wnioski, do których prowadzi zasada budowy chemicznej, na tysiącach przykładów okazały się zgodne z faktami. Jak w każdej teorii, tak i w tej są oczywiście braki, nieścisłości, spotyka się fakty nie zgadzające się ściśle z pojęciami budowy chemicznej. Rozumie się samo przez się, że szczególnie należy życzyć sobie pomnożenia się takich właśnie faktów. Fakty, których nie można wytłumaczyć istniejącymi teoriami, są dla nauki najcenniejsze; od ich wyjaśnienia należy w głównej mierze spodziewać się jej rozwoju w najbliższej przyszłości”^{***}.

W innym miejscu *Butlerow* pisał: „Ten, kto nabiera przekonania o nieomyślności swej teorii, powraca w istocie rzeczy od nauki do ślepej wiary,

* Д. И. Менделеев, Сочинения, т. XV, 1949, Wyd. А N ZSRR, str. 297.

** Tamże.

*** A. M. Butlerow, Teoria budowy związków organicznych, Warszawa 1953, PWN, str. 108 (tłumaczenie z rosyjskiego).

tj. do tego właśnie, przeciw czemu miał zamiar walczyć". Oraz dalej: „...ślepa wiara w nieomyślność teorii naukowych prowadzi do antynaukowego, niczym nie usprawiedliwionego sceptycyzmu i często nie pozwala dostrzec nowych realnych prawd, nie mieszczących się w granicach ulubionych teorii”^{*}.

Tak wyrażna, dialektyczna i samokrytyczna ocena swojej teorii była w owym czasie niezwykle i rzadkim zjawiskiem w historii nauki.

Nie jest przypadkiem, że podstawowa teoria chemiczna — teoria budowy chemicznej, która od 90 lat wytycza drogi syntezy organicznej — została stworzona przez uczonego rosyjskiego. Butlerow ogłosił i rozwinął swą teorię w drugiej połowie XIX w. Był to okres, kiedy w Rosji zaczęły powstawać nowe, burżuazyjne stosunki społeczno-ekonomiczne, kiedy rewolucyoniści — „raznoczyńcy“ — z Czernyszewskim i Dobrołubowem na czele, prowadzili nieprzejednaną walkę z pańszczyzną, gorąco broniąc wolności i oświecenia.

Rozwój sił wytwórczych oraz nowych stosunków kapitalistycznych spowodował potężny rozwój nauk przyrodniczych w Rosji. Nauka rosyjska uczyniła ogromny krok naprzód, który wysunął ją na jedno z pierwszych miejsc w świecie; stało się to możliwe dzięki temu, że badacze rosyjscy zrozumieli, jak wielkie znaczenie dla nauki mają postępowe teorie, i opierając się na obszernym materiale doświadczalnym śmiało poszli drogą głębokich uogólnień naukowych. Rosyjscy badacze nie szli przy tym utartą drogą, lecz tworzyli nowe, oryginalne kierunki naukowe, odkrywali niezwykle ważne prawa przyrody. Łobaczewski odkrywa nową dziedzinę matematyki; Sjeczenow i Pawłow tworzą materialistyczną teorię działania wyższych organów nerwowych człowieka i zwierząt; Timiriazjew i Miczurin zapoczątkowują nowy etap rozwoju biologii; Mendelejew odkrywa jedno z najważniejszych praw przyrody — prawo okresowości — które uogólniło wszystkie znane w owym czasie wiadomości o pierwiastkach chemicznych.

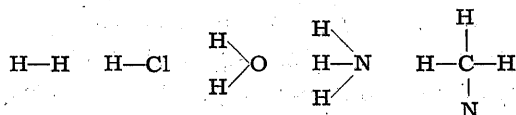
Teoria budowy chemicznej Butlerowa umożliwiła usystematyzowanie materiału faktycznego chemii organicznej, wytłumaczyła panujące w niej ważne prawidłowości oraz stała się kluczem do przewidywania nowych faktów.

Pojęcie więzi atomów w cząsteczce

Z nauki o wartościowości wypływa pojęcie więzi łączącej atomy. W cząsteczkach najprostszych związków atomy różnych pierwiastków związane są ze sobą bezpośrednio, zgodnie z zasadą wartościowości. Tę *bezpośrednią*

^{*} А. М. Бутлеров, Основные понятия химии. Петербург 1886, стр. 50.

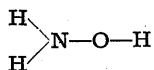
wieź (wiązanie) najczęściej wyrażamy za pomocą kreski łączącej symbole pierwiastków. Na przykład wiązania łączące atomy w cząsteczkach wodoru, chlorowodoru, wody, amoniaku i metanu oznaczamy w następujący sposób:



Ze wzorów tych wynika, że w cząsteczce wody każdy atom wodoru związany jest bezpośrednio z atomem tlenu, natomiast między atomami wodoru takie bezpośrednie wiązanie nie istnieje, toteż swoją obecność w cząsteczce zawdzięczają one wyłącznie atomowi tlenu. Między atomami wodoru wchodzącymi w skład cząsteczki wody istnieje *wieź pośrednia*.

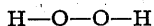
Wymienione wyżej związki są to typy połączeń wodoru z pierwiastkami o różnej wartościowości: z jednowartościowym (Cl), dwuwartościowym (O), trójwartościowym (N) i czterowartościowym (C).

Możliwość rozszerzenia składu ilościowego i jakościowego cząsteczki dzięki obecności atomów wielowartościowych. Atomy pierwiastków jednowartościowych mogą być bezpośrednio związane tylko z jakimś jednym atomem. Natomiast atomy pierwiastków wielowartościowych mogą być bezpośrednio związane z różnymi atomami. Jeśli np. trójwartościowy atom azotu związany jest z dwuwartościowym atomem tlenu, wówczas pozostałe jednostki wartościowości azotu i tlenu mogą utworzyć wiązania z atomami wodoru. Powstanie w ten sposób wzór odpowiadający wymaganiom zasady wartościowości



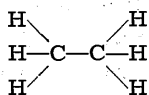
Taki właśnie układ wiązań łączących atomy występuje w związku znanym pod nazwą hydroksyloaminy.

W cząsteczce nadtlenu wodoru H_2O_2 dwa atomy tlenu połączone są ze sobą i każdy z nich związany jest poza tym z atomem wodoru. Zgodnie z zasadami wartościowości układ wiązań w cząsteczce nadtlenu wodoru można wyrazić wzorem

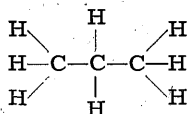


W podobny sposób można sobie wyobrazić połączenie dwóch atomów węgla. Wówczas z dwoma atomami węgla może być związane jeszcze sześć atomów wodoru (po trzy wodory z każdym atomem węgla). W tym przy-

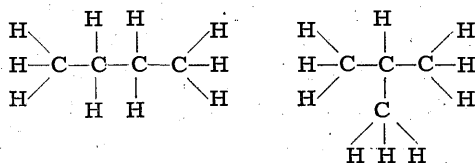
padku budowa cząsteczki C_2H_6 wyrazi się wzorem o następującym układzie wiązań:



Jeśli teraz wyobrazimy sobie szereg złożony z trzech atomów węgla połączonych ze sobą wiązaniami bezpośrednimi, a pozostałymi wartościami związanymi z atomami wodoru, wówczas otrzymamy następujący układ wiązań w cząsteczce C_3H_8 :



Możliwość istnienia różnych cząsteczek wskutek różnego układu wiązań łączących atomy (izomeria). Do łańcucha złożonego z trzech atomów węgla czwarty atom węgla można dołączyć w dwojaki sposób: a) do jednego ze skrajnych atomów, b) do środkowego atomu. Po dołączeniu odpowiedniej liczby atomów wodoru, uwzględniającej czterowartościowość węgla, otrzymujemy dwie różne cząsteczki o tym samym wzorze ogólnym C_4H_{10} , ale o różnym układzie wiązań

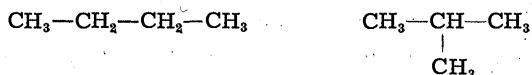


Tak więc, jeśli założymy, że nie tylko różne, lecz i jednakowe atomy mogą być związane ze sobą bezpośrednio, wtedy koncepcja wartościowości prowadzi do wniosku, iż cząsteczki identyczne pod względem jakości i liczby wchodzących w ich skład atomów mogą różnić się układem (kolejnością) wiązań łączących atomy. W danym przypadku widać wyraźnie, że wzór sumaryczny C_4H_{10} mogą mieć dwie substancje o jednakowym składzie jakościowym i ilościowym oraz jednakowym ciężarze cząsteczkowym, lecz o różnym układzie wiązań łączących atomy (innej budowie chemicznej). Takie dwa związki noszą nazwę związków izomerycznych lub krócej — *izomerów*.

Budowa chemiczna cząsteczek. Według Butlerowa pojęcie budowy chemicznej wyraża nie tylko określony układ wiązań łączących atomy, lecz również to, że atomy łącząc się w cząsteczki zyskują nowe własności, które są rezultatem wzajemnego wpływu wywieranego na sie-

bie przez atomy. Z tego względu bardziej prawidłowe są określenia: „więź chemiczna atomów w cząsteczce“ i „budowa chemiczna cząsteczek“ niż po prostu: „więź atomów w cząsteczce”* i „budowa cząsteczek”*. Termin „budowa chemiczna cząsteczek“ wyraża również zależność własności chemicznych substancji od jej budowy**. Podane uprzednio schematy, odzwierciedlające układ wiązań chemicznych, noszą nazwę *wzorów budowy* lub *wzorów strukturalnych*, w odróżnieniu od *wzorów sumarycznych*, które wskazują jedynie, ile atomów danego pierwiastka wchodzi w skład cząsteczki.

Budowę cząsteczek wyraża się zazwyczaj za pomocą uproszczonych wzorów strukturalnych, w których wiązania łączące atomy wodoru z innymi atomami nie są oznaczone kreskami oznaczającymi wiązania. Tak np. budowę dwóch związków izomerycznych o wzorze sumarycznym C_4H_{10} można w skrócie wyrazić za pomocą następujących wzorów:



Do wzorów strukturalnych szeregu węglowodorów o wzorach sumarycznych CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} można dojść na podstawie następującego rozumowania. Jeżeli wyobrazimy sobie, że z cząsteczki metanu CH_4 usunięto jeden atom wodoru, wówczas otrzymamy rodnik zwany *metylem* CH_3 , zdolny do utworzenia wiązania z jednym atomem wodoru lub z jakimkolwiek innym atomem jednowartościowym; rodnik ten można więc nazwać rodnikiem jednowartościowym. Zgodnie z zasadami wartościowości metyl może wejść na miejsce atomu wodoru w metanie, czyli inaczej mówiąc, dwa metyle mogą złączyć się ze sobą tworząc cząsteczkę o wzorze strukturalnym CH_3-CH_3 , a sumarycznym C_2H_6 — cząsteczkę *etanu*.

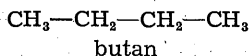
W cząsteczce etanu atom wodoru można oderwać od któregośkolwiek spośród dwóch rodników metylowych, tworzących tę cząsteczkę; otrzymamy wtedy nowy rodnik jednowartościowy — *etyl* CH_3-CH_2- . Jednowartościowy, etyl można połączyć z jednowartościowym metylem lub też, innymi słowami, podstawić atom wodoru w cząsteczce etanu metylem; otrzymamy wówczas cząsteczkę C_3H_8 o budowie $CH_3-CH_2-CH_3$, tzn. cząsteczkę związku zwanego *propanem*.

W cząsteczce propanu podobną operację oderwania atomu wodoru i wstawienia na jego miejsce metylu można przeprowadzić albo przy jednym z krańcowych atomów węgla, albo też przy środkowym węglu. W obu

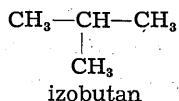
* Jednak zazwyczaj dla uproszczenia używa się tych mniej dokładnych wyrażeń.

** Obecnie pojęcie „budowy chemicznej“ ma poza tym szersze znaczenie (patrz str. 77, 122 i nast.).

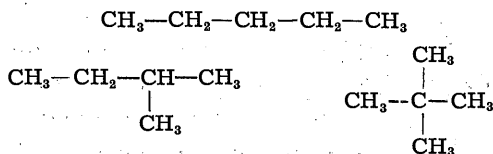
przypadkach otrzymamy związek o wzorze sumarycznym C_4H_{10} , lecz w pierwszym przypadku cząsteczka będzie miała budowę



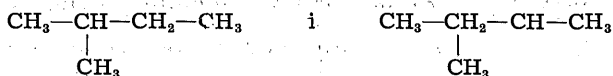
zaś w drugim



Rozumując w ten sam sposób dojdziemy do wniosku, że w wyniku podstawienia atomów wodoru w cząsteczkach butanu i izobutanu przez metyle powstaną związki o wzorze sumarycznym C_5H_{12} (*pentan*), przy czym mogą tu istnieć trzy izomery:

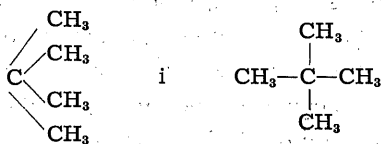


Przy wyprowadzaniu wszystkich możliwych wzorów strukturalnych należy pamiętać, że wyrażają one jedynie kolejność wiązań, lecz bynajmniej nie ich rozmieszczenie w przestrzeni, dlatego wzory:



wyrażają tę samą budowę związku.

Również wzory:



wyrażają ten sam związek, o tej samej budowie chemicznej.

Zjawisko homologii i szeregi homologiczne. W otrzymanym poprzednio szeregu związków każdy następny związek tworzyliśmy w ten sposób, że usuwaliśmy atom wodoru z cząsteczki związku poprzedniego, a na jego miejsce wprowadzaliśmy grupę CH_3- , co w sumie równało się dodaniu grupy $-\text{CH}_2-$, zawierającej jeden atom węgla i dwa atomy wodoru. Skład metanu można wyrazić wzorem C_1H_{2+2} , a zatem składowi następnego związku w tym szeregu będzie odpowiadał wzór C_2H_{2+2} itd. Jeśli założymy, że liczba atomów węgla mogących łączyć się ze sobą jest nieograniczona, wtedy otrzymamy nieskończony szereg związków, których skład można wyrazić za pomocą wzoru ogólnego C_nH_{2n+2} . Taki nieskoń-

czony szereg związków, w którym każdy człon następny różni się od poprzedniego o grupę CH_2 , nosi nazwę *szeregu homologicznego*; każdy człon tego szeregu jest *homologiem* poprzednich członów, a tym samym — homologiem pierwszego członu szeregu, w tym przypadku metanu. Różnica w składzie dwóch sąsiednich członów szeregu homologicznego (grupa CH_2) nosi nazwę *różnicy homologicznej*. Wszystkie człony szeregu homologicznego mają, wskutek podobieństwa ich budowy chemicznej, podobne własności chemiczne. Tak więc, *homologami nazywamy substancje różniące się od siebie pod względem składu o dowolną liczbę grup CH_2 , mające podobną budowę chemiczną, a tym samym — podobne własności chemiczne*. Każdy następny homolog można otrzymać z poprzedniego przez umieszczenie nowej grupy metylenowej między atomem wodoru a atomem węgla należącym do łańcucha węglowego lub między dwoma atomami węgla w łańcuchu.

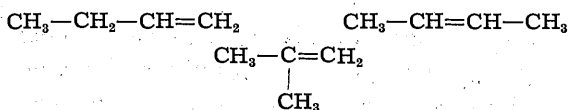
Pojęcie homologii ma wielkie znaczenie dla systematyzacji i klasyfikacji materiału chemii organicznej; dzięki niemu zamiast zajmować się ogromną liczbą poszczególnych związków organicznych można ograniczyć się do rozpatrzenia całych szeregów homologicznych, w których wszystkie człony mają podobną budowę chemiczną, a tym samym — podobne własności chemiczne (szereg homologiczny węglowodorów, szereg alkoholi, szereg kwasów itd.)*.

Podwójne i potrójne wiązania między atomami węgla. Jeżeli od cząsteczki metanu oderwiemy dwa atomy wodoru, otrzymamy rodnik >CH_2 , zwany *metylenem*. Rodnik ten jest dwuwartościowy, gdyż zgodnie z wartościowością węgla może przyłączyć dwa atomy wodoru lub innego pierwiastka jednowartościowego. Dlatego będzie rzeczą zupełnie naturalną, jeśli założymy, że dwa metyleny mogą połączyć się ze sobą i utworzyć cząsteczkę. Zgodnie z założeniem, iż siła powinowactwa chemicznego podzielona jest na części, których liczbę wyraża właśnie liczba jednostek wartościowości, budowa *etylenu* C_2H_4 , złożonego z dwóch połączonych ze sobą metylenów, wyraża się wzorem $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. Wzór ten oznacza, że atomy węgla wchodzące w skład tego związku powiązane są ze sobą dwoma jednostkami wartościowości. Dlatego wiązanie to nazywamy *wiązaniem podwójnym*.

Za pomocą rozważań podobnych do tych, jakie stosowaliśmy przy wprowadzaniu szeregu homologicznego metanu, tzn. przez kolejne podstawianie atomów wodoru metylami można dojść do innego szeregu homologicznego — szeregu homologów etylenu. Drugi człon tego szeregu —

* Bardziej szczegółowo o homologii patrz monografia Ю. А. Жданов, Гомология в органической химии, Wyd. Uniwersytetu Moskiewskiego, 1950 r.

C_3H_6 — będzie miał budowę $CH_3-CH=CH_2$, trzeci zaś może już istnieć w postaci trzech izomerów:



Skład każdego członu szeregu homologicznego etylenu będzie się wyrażał wzorem ogólnym C_nH_{2n} .

Łącząc w podobny sposób dwa trójwartościowe rodniki >CH (*metyn*) otrzymujemy związek C_2H_2 , zwany *acetylenem*, któremu zazwyczaj przypisuje się budowę $CH\equiv CH$. W związku tym atomy węgla połączone są *potrójnym wiązaniem*. Przez zamianę atomu wodoru w acetylenie na metyl otrzymuje się jego pierwszy homolog $CH_3-C\equiv CH$, a dalej — nowy szereg homologiczny węglowodorów mających skład C_nH_{2n-2} .

Każdy z tych szeregów homologicznych można przedłużać teoretycznie w nieskończoność, podobnie jak szereg metanu, przy czym w przypadku wyższych homologów może występować izomeria; liczba możliwych izomerów wzrasta wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego i również może dążyć do nieskończoności.

W przypadku łańcucha złożonego z trzech atomów węgla można wyobrazić sobie, że każdy atom węgla połączony jest z innymi atomami węgla podwójnym wiązaniem. Po podstawieniu atomów wodoru (w liczbie odpowiadającej wartościowości węgla) otrzymamy węglowodór C_3H_4 o budowie $CH_2=C=CH_2$, od którego można również wyprowadzić nieskończony szereg homologiczny, wraz ze wzrastającą do nieskończoności liczbą izomerów. Wzór ogólny tego szeregu homologicznego C_nH_{2n-2} jest identyczny ze wzorem homologów acetyleny.

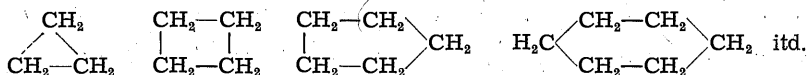
Umieszczając w cząsteczce wiązanie podwójne i potrójne można otrzymać węglowodór o budowie $CH_2=CH-CH\equiv CH$, od którego można wyprowadzić szereg homologiczny C_nH_{2n-4} ; w przypadku dwóch wiązań potrójnych otrzymujemy węglowodór o budowie $CH\equiv C-C\equiv CH$ i odpowiadający mu szereg homologiczny o wzorze ogólnym C_nH_{2n-6} . Umieszczając w dłuższych łańcuchach trzy wiązania podwójne otrzymujemy drugi szereg homologiczny o wzorze C_nH_{2n-4} ; w przypadku czterech wiązań podwójnych otrzymujemy drugi szereg homologiczny o wzorze C_nH_{2n-6} , a w przypadku jeszcze większej liczby wiązań podwójnych i potrójnych — szeregi homologiczne C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-10} itd., w których na jednakową liczbę atomów węgla przypada coraz mniej atomów wodoru.

Szeregi izologiczne. Jak to widać z zestawienia różnych szeregów homologicznych, oprócz węglowodoru C_2H_6 , należącego do szeregu homologicznego C_nH_{2n+2} o maksymalnej liczbie atomów wodoru, powinny istnieć węglowodory C_2H_4 i C_2H_2 . Podobnie w przypadku każdego innego

homologu metanu powinien istnieć szereg węglowodorów różniących się od niego zawartością wodoru o 2, 4, 6, ogólnie biorąc — o parzystą liczbę atomów.

Szeregi takiego typu otrzymały nazwę *szeregów izologicznych*. Każdy człon jednego szeregu jest *izologiem* w stosunku do odpowiedniego członu drugiego szeregu. Jako przykład izologów można podać etan, etylen i acetylen lub propan, propylen i metyloacetylen itp.

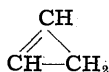
Pierścienie złożone z atomów węgla. Trzy (lub więcej) atomy węgla można połączyć w ten sposób, że utworzy się z nich zamknięty pierścień. Budowę cząsteczek węglowodorów zawierających zamknięty pierścień, złożony z atomów węgla, ilustrują następujące wzory strukturalne:



Skład węglowodorów cyklicznych wyraża ten sam wzór ogólny, co w przypadku węglowodorów etylenowych, tzn. C_nH_{2n} .

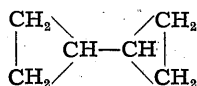
Szeregi izologiczne węglowodorów cyklicznych. Jeżeli wyobrazimy sobie cząsteczki węglowodorów cyklicznych zawierające wiązania podwójne lub potrójne, to tym samym dojdziemy do cząsteczek, które różnią się o parzystą liczbę atomów wodoru od węglowodorów cyklicznych pozbawionych wiązań wielokrotnych. Inaczej mówiąc, otrzymamy szeregi izologiczne węglowodorów cyklicznych o wzorze $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ itd.

Najprostszym z tych związków powinien być węglowódor o budowie

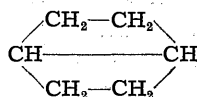


Liczba atomów wodoru wchodzących w skład cząsteczki może się zmniejszać nie tylko wskutek obecności wiązań wielokrotnych, lecz również w wyniku utworzenia nowych pierścieni węglowych. Przy tworzeniu się, czyli „zamykaniu” każdego nowego pierścienia liczba atomów wodoru niezbędnych do wysycenia jednostek wartościowości atomów węgla zmniejsza się o 2. Dlatego istnieją również szeregi izologiczne węglowodorów, które zawierają różną liczbę (jeden, dwa lub więcej) pierścieni węglowych.

Drugi pierścień może powstać albo poza pierwszym



albo też wewnątrz niego

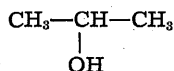
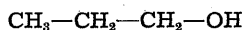


Związki tego rodzaju nazywamy *policyklicznymi* lub *wielopierścieniowymi* (bicykliczne, trójcykliczne itd.). Układy drugiego rodzaju noszą nazwę *pierścieni skondensowanych*.

Szereg homologiczny C_nH_{2n+2} jest jedynym szeregiem zawierającym maksymalną (graniczną) liczbę atomów wodoru; nosi on nazwę *szeregu homologicznego węglowodorów nasyconych* (granicznych). W przypadku każdego następnego członu szeregu izologicznego węglowodorów (C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , ...) może istnieć nieskończona liczba odpowiadających mu szeregów homologicznych, natomiast węglowodory nasycone tworzą tylko jeden szereg homologiczny. Jeśli weźmiemy np. wzór C_nH_{2n} , to okaże się, że odpowiada mu nie tylko szereg olefin, lecz również szeregi cyklopropanu, cyklobutanu, cyklopentanu itd.

Szeregi pochodnych węglowodorów. Podobnie jak można wyobrazić sobie tworzenie się rodnika metylowego przez oderwanie wodoru od cząsteczki metanu, tak też odrywając różne atomy od dowolnej cząsteczki o znanej budowie można otrzymać różne grupy, zwane również rodnikami. Tak więc *rodniki* są to grupy atomów połączonych ze sobą wiązaniem bezpośrednim lub pośrednim, przy czym jeden atom (lub kilka) połączony jest z taką liczbą innych atomów, która nie wystarcza do wysycenia wszystkich wartościowości. Aby z rodnika otrzymać cząsteczkę, należy jeszcze dołączyć do niego pewną liczbę atomów. Konieczna do tego celu liczba atomów jednowartościowych określa wartościowość rodnika. Zgodnie z powszechnie przyjętymi poglądami na istotę jednostki wartościowości rodnik ma pewną ich liczbę w stanie nie wysyconym, czyli wolnym, przy czym jego wartościowość określa właśnie liczba tych „wolnych” jednostek wartościowości atomów.

Tak np. po oderwaniu wodoru od cząsteczki wody otrzymujemy jednowartościową grupę wodorotlenową (hydroksylową) OH. Podobnie jak metyl grupa wodorotlenowa może zastępować atomy wodoru w cząsteczkach węglowodorów. Przez zamianę atomu wodoru w metanie na grupę wodorotlenową tworzy się cząsteczka, której budowę wyraża wzór CH_3-O-H lub w skrócie CH_3-OH . Z etanu można otrzymać w ten sposób cząsteczkę o wzorze strukturalnym CH_3-CH_2-OH . Zmieniając na grupę wodorotlenową atom wodoru w propanie można otrzymać już dwie cząsteczki (dwa izomery):

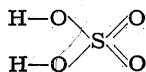


Zamieniając na grupę wodorotlenową jeden z atomów wodoru w metanie oraz w jego homologach, można otrzymać szereg homologiczny związków o wzorze ogólnym $C_nH_{2n+2}O$ lub $C_nH_{2n+1}-OH$, zawierających grupę

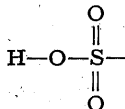
wodorotlenową. Związki tego typu noszą nazwę *alkoholi*. Oderwanie atomu wodoru od amoniaku daje jednowartościową grupę —NH_2 (*grupa aminowa*), która też może zastępować atomy wodoru w węglowodorach*. W ten sposób można np. otrzymać cząsteczkę o wzorze strukturalnym $\text{CH}_3\text{—NH}_2$.

Rodniki mogą pochodzić również od bardziej złożonych związków. Jeśli oderwiemy np. grupę wodorotlenową od cząsteczki kwasu azotowego, pozostanie jednowartościowa grupa —NO_2 , zwana *grupą nitrową*. Podstawiając atomy wodoru w węglowodorach grupami nitrowymi otrzymamy szeregi homologiczne *związków nitrowych*.

Budowę kwasu siarkowego wyraża wzór



Po oderwaniu jednej z grup wodorotlenowych otrzymamy jednowartościową resztę



zwaną *grupą sulfonową*. Podstawiając atomy wodoru w cząsteczkach węglowodorów grupą sulfonową otrzymujemy szeregi homologiczne związków zawierających grupę sulfonową, zwanych *kwasami sulfonowymi*.

Rodniki mogą być również dwuwartościowe, trójwartościowe i ogólnie biorąc — wielowartościowe. Na przykład dwuwartościowa grupa

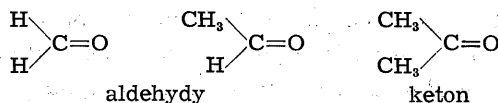


może zastępować dwa atomy wodoru, można więc zamienić na tę grupę dwa atomy wodoru w dwóch cząsteczkach metanu lub innych węglowodorów. W ten sposób tworzą się cząsteczki związków zwanych *sulfonami*, np. $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—CH}_3$.

Atom tlenu można traktować jako dwuwartościową resztę cząsteczki wody, toteż również i on może zastępować dwa atomy wodoru w dwóch cząsteczkach metanu lub innych związków. Przykładem tego rodzaju tlenowych połączeń węglowodorów są związki typu $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$, zwane *eterami*. Jeśli jednak atom tlenu związany jest z jednym tylko atomem węgla (odpowiednio do wartościowości tlenu więc tę wyraża się w postaci wiązania podwójnego), to pozostaje jeszcze możliwość połączenia tego atomu węgla z dwoma atomami wodoru lub też z dwoma resztami jednowartościowymi, co odpowiada wzorowi dwuwartościowej grupy C=O .

* Zamiany wodoru zarówno na grupę aminową, jak i na wodorotlenową dokonuje się zazwyczaj drogą pośrednią.

Grupę tę nazywamy *grupą karbonylową*. Przykładem połączeń zawierających grupę karbonylową mogą być związki o budowie:



Z powyższych rozważań wynika, że z każdego węglowodoru można utworzyć szereg związków, których reszty węglowodorowe zawierałyby tę samą liczbę atomów węgla, co węglowódor wyjściowy, lecz jeden lub kilka atomów wodoru byłoby zastąpione przez różne atomy (inne niż węgiel) lub reszty cząsteczek nieorganicznych. Wszystkie związki otrzymane w ten sposób z węglowodoru nazywamy *pochodnymi* tego węglowodoru. Jako przykład można podać szereg pochodnych metanu: $\text{CH}_3\text{—Cl}$, $\text{CH}_3\text{—SO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—CH}_3$, CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2=\text{O}$, CHCl_3 , CCl_4 itd.

Pojęcie grup funkcyjnych (funkcji). Cząsteczki bardzo wielu pochodnych węglowodorów składają się z dwóch części: z reszt węglowodorowych, których własności chemiczne w większości przypadków są do siebie zbliżone, oraz z grup, z których każda wykazuje specyficzną reaktywność. Te właśnie grupy określają w głównej mierze charakter chemiczny cząsteczek. Na przykład cząsteczki alkoholu metylowego CH_3OH , metyloaminy

$\text{CH}_3\text{—NH}_2$ i kwasu octowego $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$ składają się z rodnika alkilowego — metylu — oraz grupy wodorotlenowej, aminowej i karboksylowej. Te właśnie grupy decydują o zaliczeniu danej substancji do określonej grupy związków (alkohole, aminy, kwasy). Nadzwyczaj ważny jest fakt, że przy przejściu od jednych związków do drugich charakter chemiczny grup funkcyjnych pozostaje w zasadzie bez zmian (np. grupa aminowa w CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ itd.). Zjawisko to, zauważone jeszcze przez zwolenników teorii typów, ma wielkie znaczenie dla klasyfikacji związków organicznych oraz dla badań nad zależnością reaktywności od budowy chemicznej.

Prawo rodników. Teoria rodników opierała się na szeregu faktów sprawdzonych doświadczalnie, z których wynikało, iż podczas reakcji chemicznych cząsteczek złożonych całe grupy atomów (*rodniki*) przechodzą w stanie nie zmienionym z jednej cząsteczki do drugiej. Chociaż zwolennicy teorii typów, którzy słusznie odrzucili analogię między rodnikami a pierwiastkami, przestali zwracać uwagę na tę stronę reakcji chemicznych, to jednak ich własne doświadczenia dostarczały coraz to nowych dowodów, potwierdzających prawo rodników. To niezwykle ważne prawo, odkryte drogą indukcji, zostało uzasadnione przez teorię budowy chemicznej i dzięki niej otrzymało bardziej ścisłe sformułowanie.

Niezliczone fakty z zakresu badań nad reakcjami złożonych substancji organicznych świadczą o tym, że w każdej reakcji chemicznej jedynie część cząsteczki reagującego związku ulega zmianie, pozostała zaś część przechodzi w całości do tworzącej się nowej cząsteczki*. Według teorii budowy chemicznej poszczególne atomy, wchodzące w skład cząsteczki, są połączone ze sobą w pewien określony sposób, toteż należy przyjąć, że przechodząc w nie zmienionej postaci z jednej cząsteczki do drugiej grupy atomów (zwane teraz *rodnikami*) zachowują poprzedni układ wiązań łączących atomy.

Istotnie, badania nad związkami tworzącymi się podczas reakcji wykazują, że w nowych związkach zachowane są wszystkie typy wiązań z wyjątkiem nielicznych. Oznacza to, że nowe związki dają wszystkie typowe reakcje związków wyjściowych, z wyjątkiem reakcji uwarunkowanych niewielką liczbą wiązań, które uległy zmianie.

A więc prawo rodników można sformułować w następujący sposób. *Podczas wielu reakcji chemicznych jedynie ograniczona liczba wiązań łączących atomy (w najprostszym przypadku — tylko jedno wiązanie) w cząsteczce związku wyjściowego zostaje przerwana i zastąpiona przez wiązania łączące inne atomy; pozostałe części cząsteczki, zwane grupami lub rodnikami, przechodzą do tworzących się nowych cząsteczek zachowując w stanie nie zmienionym wszystkie istniejące poprzednio wiązania łączące poszczególne atomy.*

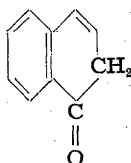
Stąd też wypływa pojęcie rodnika jako części cząsteczki, w której wszystkie atomy łączą więź bezpośrednią lub pośrednią.

Przegrupowania wewnątrzcząsteczkowe. Znane są przypadki, że rodniki, przechodzące podczas reakcji z jednej cząsteczki do drugiej nie zachowują swej początkowej budowy i w nowej cząsteczce mają zmieniony układ wiązań. Tego rodzaju reakcje noszą nazwę przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych; spotyka się je stosunkowo rzadko. Czasem przegrupowania są przyczyną dużych trudności w określaniu budowy związków. Jednak obszerne badania przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych wykazały, że również i w tym przypadku mają miejsce jedynie ograniczone i przy tym ściśle określone zmiany układu wiązań. Tak więc możliwość istnienia przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych nie jest sprzeczna z prawem rodników; można je traktować jako przypadki szczególne tego prawa.

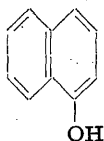
Jak to zostało poprzednio wykazane, teoria budowy chemicznej umożliwia przewidywanie liczby cząsteczek indywidualnych o danym składzie chemicznym. Obecnie nie znamy ani jednego przypadku, w którym liczba

* W chemii nieorganicznej fakty te wykorzystano znacznie później.

otrzymanych izomerów przewyższałaby liczbę izomerów przewidzianych przez teorię*. W szeregu przypadków teoria przewiduje istnienie większej liczby izomerów, niż ma to miejsce w rzeczywistości. Wnikliwe zbadanie tych pozornych sprzeczności między teorią budowy chemicznej a faktami wzbogaciło chemię organiczną. Okazało się, że pewne cząsteczki, o określonym układzie atomów i grup atomów, tak łatwo ulegają przegrupowaniom, że nie udaje się ich wyodrębnić w warunkach doświadczenia. Na przykład wszystkie próby otrzymania izomeru alkoholu allilowego o budowie $\text{CH}_3\text{—CH=CH—OH}$ były bezskuteczne; we wszystkich przypadkach zamiast tego propenolu otrzymano aldehyd propionowy $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=O}$. W przypadku reakcji, które powinny by doprowadzić do powstania ketonu o wzorze



udało się wydzielić jedynie α -naftol (patrz t. II)



itp.

Niemożliwość otrzymania podobnych izomerów bynajmniej nie przeczy teorii budowy chemicznej, lecz tłumaczy się w sposób naturalny ich małą trwałością pod względem energetycznym.

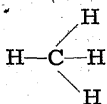
Problem wpływu wzajemnego atomów w cząsteczkach

W chemii organicznej znana jest wielka liczba faktów, z których wynika w sposób nie budzący wątpliwości, że atomy (lub grupy atomów) zawarte w cząsteczkach, wywierają na siebie wzajemny wpływ. Odróżniamy wpływ wzajemny atomów związanych ze sobą bezpośrednio oraz wpływ wzajemny atomów nie związanych bezpośrednio. Wpływ wzajemny atomów związanych ze sobą bezpośrednio można zilustrować na przykładzie czterochlorku krzemu SiCl_4 i czterochlorku węgla CCl_4 . Atomy chloru w tych związkach różnią się między sobą zdecydowanie pod względem reaktywności. Na przykład pod wpływem działania wody chlor w SiCl_4 zostaje zastąpiony przez grupę wodorotlenową z niezwykle łat-

* Mowa tu o teorii budowy chemicznej Butlerowa, uzupełnionej przez teorię stereochemiczną (patrz str. 69).

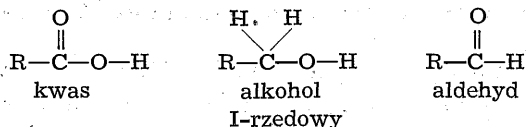
wością, natomiast chlor w CCl_4 w tych samych warunkach nie ulega wymianie na grupę wodorotlenową. Przyczyną tych różnic jest wpływ wywierany przez krzem i węgiel na atomy chloru związane z nimi bezpośrednio. Ze swej strony atomy chloru wywierają określony wpływ na atomy węgla i krzemu.

Wpływ wzajemny istnieje również między atomami nie związanymi ze sobą bezpośrednio. Na przykład wodór w cyjanowodorze $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ różni się wyraźnie pod względem charakteru chemicznego od wodoru w metanie



choć w obu przypadkach związany jest bezpośrednio tylko z węglem. W tym przypadku zmiana własności wodoru uwarunkowana jest wpływem atomów związanych z nim jedynie za pośrednictwem węgla (atomu azotu i atomów wodoru).

Rozumie się samo przez się, że porównując tylko dwa związki nie można zbadać obustronnego wpływu, jaki wywierają na siebie atomy. Na przykład porównując $\text{H}-\text{CN}$ i $\text{H}-\text{CH}_3$ można tylko dostrzec wpływ atomu azotu (w pierwszym przypadku) i atomów wodoru (w drugim przypadku) na charakter chemiczny nie związanego z nimi atomu wodoru. Powstaje pytanie, jak ten atom wodoru wpływa ze swej strony na atom azotu w HCN i na pozostałe atomy wodoru w CH_4 . Aby przekonać się, że wpływ, jaki wywierają na siebie atomy, ma charakter *wzajemny*, konieczne jest porównanie większej liczby związków. Aby np. wykazać, że w cząsteczce kwasu tłuszczowego grupa wodorotlenowa i karbonylowa wywierają na siebie wzajemny wpływ, należy porównać co najmniej trzy związki:



Porównując kwas z alkoholem pierwszorzędowym przekonujemy się, że przy przejściu od alkoholu do kwasu charakter wodoru grupy wodorotlenowej uległ zmianie (łatwość dysocjacji, zdolność do wymiany nie tylko na metale alkaliczne, lecz i na inne itp.). Ta zmiana własności jest uwarunkowana zamianą na tlen dwóch atomów wodoru związanych w cząsteczce alkoholu pierwszorzędowego z tym samym atomem węgla, co i grupa wodorotlenowa, tzn. uwarunkowana jest wpływem grupy karbonylowej na grupę wodorotlenową. Porównując natomiast aldehyd z kwasem zauważamy, że w wyniku zamiany w aldehydzie atomu wodoru na grupę wodorotlenową charakter grupy karbonylowej też uległ zmianie; ta ostatnia

staje się pod wpływem grupy wodorotlenowej mniej reaktywna (nie daje większości reakcji charakterystycznych grupy karbonylowej).

Zagadnienie wpływu wzajemnego atomów, w tej liczbie również nie związanych ze sobą bezpośrednio, wysunął po raz pierwszy Butlerow. Już w 1861 r., po sprecyzowaniu pojęć budowy chemicznej oraz natury substancji, Butlerow pisał: „...dalsze rozwinięcie wyrażonego tu poglądu wskaże, w jakim stopniu chemiczne własności ciał zależą od budowy chemicznej, jak dalece wypowiedziane prawo jest niedostateczne i jaki wpływ wzajemny mogą wywierać dwa atomy znajdujące się wewnątrz tej samej cząsteczki chemicznej, lecz bezpośrednio nie działające chemicznie na siebie”*.

Powracając do tego zagadnienia w 1879 r. Butlerow pisał: „Jeżeli wodór i chlor, np. po dwa atomy każdego z nich, związane są z atomem węgla, to wynika z tego, że nie są one wtedy zależne od siebie w tym stopniu, jak od węgla, nie ma między nimi takiej zależności, tej więzi, jaka jest w cząsteczce kwasu solnego. Zarówno chlor, jak i wodór zależne są tu od węgla w przybliżeniu, tak samo jak w cząsteczce CH_4 lub w cząsteczce CCl_4 , ale czyż z tego wynika, że w związku CH_2Cl_2 między wodorem a chlorem nie ma żadnej zależności? Odpowiem na to kategorycznym zaprzeczeniem. Przeciwnie, istnieje między nimi niewątpliwie określona, choć niewspółmiernie mniej ścisła zależność niż w chlorowodorze, zależność drugiego rodzaju”**.

Wysunięty przez Butlerowa problem wpływu wzajemnego atomów rozwinął dalej jego uczeń Markownikow***, który obronił w 1869 r. znakomitą dysertację na temat: „Materiały do zagadnienia wpływu wzajemnego atomów w związkach chemicznych”. Pisał on tam: „Zagadnienie wpływu poszczególnych atomów na kierunek reakcji chemicznych ciała złożonego należy do najbardziej palących zagadnień współczesnej chemii i, jak to już daje się zauważyć, coraz bardziej przykuwa uwagę chemików. Musiało ono wypłynąć w sposób naturalny, gdy tylko większość chemików przyswoiła sobie teorię budowy chemicznej, stanowi ono dalszy ciąg i rozwinięcie tej teorii”****.

* A. M. Butlerow, Teoria budowy związków organicznych, Warszawa 1953, PWN, str. 35 (tłumaczenie z rosyjskiego).

** Tamże, str. 102—103.

*** Włodzimierz Wasylewicz Markownikow (1838—1904), profesor Uniwersytetu Kazańskiego, a następnie Moskiewskiego. Jego prace teoretyczne, oparte na obszernym materiale doświadczalnym, wywarły duży wpływ na rozwój chemii organicznej. Badając naftę kaukaską odkrył cykloparafiny, które na jego propozycję otrzymały nazwę *naftenów*.

**** В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях, Казань 1869, стр. 4.

Opierając się na obszernym materiale doświadczalnym Markownikow podaje w swej dysertacji ogólne sformułowanie prawa wpływu wzajemnego atomów: „Jeżeli o charakterze każdego ciała złożonego decyduje charakter i ilość jego części składowych, to ze swej strony o charakterze każdego z atomów — tworzących ciało złożone decydują własności pierwiastka, z którym utworzył on związek, i na odwrót... Wpływ ten słabnie w miarę oddalenia się ich od siebie w ogólnym łańcuchu działania chemicznego*.

W pracy nad wpływem wzajemnym atomów Markownikow wysunął szereg twierdzeń, które miały duże znaczenie dla dalszego rozwoju chemii organicznej zarówno pod względem teoretycznym, jak i praktycznym. Zaliczyć tu należy: a) słynne „reguły Markownikowa“, dotyczące sposobu przyłączania się chlorowcowodorów i kwasu podchlorawego do węglowodorów nienasyconych zbudowanych niesymetrycznie**, b) twierdzenie, w myśl którego atom wodoru związany z trzeciorzędowym atomem węgla łatwiej ulega podstawieniu niż atomy wodoru związane z drugorzędowym lub pierwszorzędowym atomem węgla, a atom wodoru znajdujący się przy drugorzędowym atomie węgla — łatwiej niż znajdujący się przy pierwszorzędowym; c) twierdzenie, że podczas chlorowcowania kwasów karboksylowych najpierw zostaje podstawiony chlorowcem atom wodoru w położeniu α . W wielu przypadkach Markownikow wykazał słuszność powyższych twierdzeń drogą doświadczeń.

Znaczenie dla chemii organicznej wysuniętych przez Markownikowa koncepcji wpływu wzajemnego atomów stanie się jeszcze bardziej widoczne, gdy weźmiemy pod uwagę, że w owym czasie te głębokie i zasadnicze zagadnienia nie były w ogóle dyskutowane lub też były niezwykle zagmatwane.

Szczególnie wielki zamęt cechował poglądy chemików zachodnio-europejskich (Kekulé, Kolbe, Graebe i in.), z których wielu nie uznawało teorii budowy chemicznej i nie stosowało jej w swych badaniach. W związku z tym Markownikow pisał: „Już w pierwszym roku po przyjeździe do Niemiec (1865) przekonałem się, że laboratorium kazańskie zdecydowanie przewyższa pod względem teoretycznym wszystkie tutejsze laboratoria”***.

* В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии, атомов в органических соединениях, Казань 1869, стр. 49 i 62.

** Podczas reakcji przyłączania kwasów chlorowcowodorowych (lub wody) do niesymetrycznie zbudowanych węglowodorów nienasyconych chlorowiec (lub grupa wodorotlenowa) łączy się z węglem najmniej uwodornionym, wodór zaś — z najbardziej uwodornionym, natomiast z kwasem podchlorawym reakcja przebiega w ten sposób, że chlor łączy się z atomem węgla najbardziej uwodornionym.

*** В. В. Марковников, Памяти А. М. Бутлерова, ЖРФХО 19, 87 (1887).

Chemicy zachodnio-europejscy ocenili znacznie później od chemików rosyjskich znaczenie wysuniętych przez Markownikowa koncepcji wpływu wzajemnego atomów.

Idee ogłoszone przez Markownikowa są tak głębokie, że ich właściwy sens i znaczenie stały się zrozumiałe dopiero niedawno, dzięki koncepcjom elektronowym oraz najnowszym osiągnięciom wiedzy w dziedzinie budowy materii. Badania poświęcone problemowi wpływu wzajemnego atomów, ustaleniu działających tu prawidłowości oraz wyjaśnieniu mechanizmu, za pomocą którego ten wpływ się ujawnia, dostarczają obecnie niezwykle ciekawych faktów, pozwalających głębiej zrozumieć istotę budowy cząsteczek i przyczyny ich reaktywności.

Zasadnicze tezy teorii budowy chemicznej Butlerowa oraz wnioski z niej wypływające można krótko sformułować w następujący sposób:

1. *W cząsteczkach związków istnieje określony układ wiązań chemicznych łączących atomy, który, zgodnie z propozycją Butlerowa, nazywamy budową chemiczną.*

2. *O własnościach chemicznych związku decyduje skład i budowa chemiczna jego cząsteczek.*

3. *Istnienie różnic w budowie chemicznej, pomimo jednakowego składu oraz ciężaru cząsteczkowego, jest przyczyną zjawiska izomerii.*

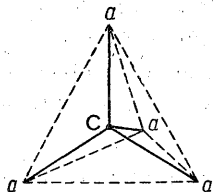
4. *W poszczególnych reakcjach chemicznych zmieniają się pewne tylko części cząsteczki, lecz bynajmniej nie wszystkie, toteż badając produkty przemian chemicznych danego związku można ustalić jego budowę chemiczną.*

5. *Charakter chemiczny (tzn. reaktywność) atomów wchodzących w skład cząsteczki zmienia się zależnie od tego, z jakimi atomami są one związane w tej cząsteczce. Ta zmiana charakteru chemicznego w głównej mierze jest uwarunkowana wpływem wzajemnym atomów związanych ze sobą bezpośrednio. Wpływ wzajemny atomów bezpośrednio ze sobą nie związanych uwydatnia się zazwyczaj znacznie słabiej.*

ROZWÓJ TEORII BUTLEROWA (TEORIA STEREOCHEMICZNA)

Ogłoszone przez Butlerowa pojęcie budowy chemicznej obejmuje swą treścią pojęcie układu wiązań łączących atomy w cząsteczce (tzn. kolejność, w jakiej powiązane są atomy) i w swej pierwotnej postaci nie zawiera żadnych twierdzeń co do rozmieszczenia atomów w przestrzeni. Jednak Butlerow jasno zdawał sobie sprawę, że musi powstać nowa gałąź chemii organicznej — *stereochemia*. Wychodząc z zupełnie słusznego założenia, że najważniejszym zadaniem jest ustalenie układu (kolejności) wiązań chemicznych w cząsteczce oraz wyjaśnienie zależności własności

chemicznych związku od budowy, Butlerow nie widział w owym czasie możliwości zajmowania się specjalnie zagadnieniami rozmieszczenia atomów w przestrzeni. Występował jednak zdecydowanie przeciw wszelkim próbom zmierzającym do tego, aby ogłosić tę budowę przestrzenną za niepoznawalną. „Jeżeli atomy rzeczywiście istnieją, to nie rozumiem, dlaczego, zdaniem Kolbego, mają być daremne wszystkie próby zbadania ich rozmieszczenia przestrzennego, dlaczego przyszłość nie ma nas nauczyć dokonywania podobnych badań” — pisał Butlerow w 1863 r.*



Rys. 3.

W 1874 r. dwaj uczeni: Francuz Le Bel i Holender van't Hoff wysunęli niezależnie od siebie hipotezę, według której cztery atomy (lub rodniki) połączone z nasyconym atomem węgla rozmieszczone są w przestrzeni, nie w jednej płaszczyźnie, lecz zajmują naroża tetraedru, w centrum którego znajduje się atom węgla**. Rozmieszczenie w przestrzeni czterech atomów wokół atomu węgla przedstawia rysunek 3.

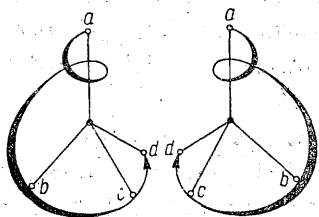
Jeśli zamienimy jeden z czterech atomów *a* na jakikolwiek inny atom *b*, to powstaną figury przestrzenne, które nakładają się na siebie po odpowiednim obrocie w przestrzeni; wynika stąd, że cząsteczki, którym odpowiadają te modele, są identyczne. To samo będzie miało miejsce po zastąpieniu któregośkolwiek z pozostałych atomów *a* przez atom *c*. Jeżeli jednak teraz zamienimy jeden z dwóch ostatnich atomów *a* na atom *d*, wówczas możemy otrzymać dwa różne układy przestrzenne; są one przedstawione w perspektywie na rysunku 4, a w rzucie na płaszczyznę — na rysunku 5.

Otrzymane modele nie nakładają się na siebie w żadnej z możliwych pozycji. Jeżeli jakieś dwa punkty spośród *a*, *b*, *c*, *d* pokrywają się, to dwa pozostałe punkty zajmą przeciwległe naroża tetraedru. Cząsteczki o takiej budowie przestrzennej nie są więc identyczne, a zatem związki składające się z tego rodzaju cząsteczek powinny różnić się między sobą.

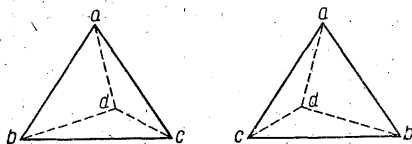
* A. M. Butlerow, Teoria budowy związków organicznych, Warszawa 1953, PWN, str. 46 (tłumaczenie z rosyjskiego).

** Hipotezy tych uczonych różnią się nieco między sobą. Le Bel, wychodząc z najbardziej ogólnego założenia, przyjmował możliwość dowolnego rozmieszczenia w przestrzeni czterech atomów połączonych z atomem węgla: stąd wypływał model nieregularnego tetraedru. Natomiast van't Hoff wziął za punkt wyjścia najbardziej symetryczny układ przestrzenny czterech atomów otaczających atom węgla. Ta ostatnia hipoteza ułatwia rozpatrywanie tego problemu i jednocześnie, jak to wykazały dalsze badania, bardziej dokładnie odpowiada rzeczywistości. Współczesny stan wiedzy w dziedzinie stereochemii związków węgla zostanie omówiony w odpowiednich rozdziałach podręcznika.

Tak więc teoria stereochemiczna prowadzi do następującego wniosku: *jeśli cząsteczka jest asymetryczna* (nie ma elementów symetrii), wówczas pomimo jednakowego układu (kolejności) wiązań w cząsteczce występuje izomeria, spowodowana różnicą rozmieszczenia przestrzennego atomów, jest to tzw. *izomeria przestrzenna* lub inaczej *stereoizomeria*.



Rys. 4.



Rys. 5.

Jeśli uważnie przyjrzymy się modelom przedstawionym na rysunku 4 i 5, to zobaczymy, że obie cząsteczki są do siebie bardzo podobne, a różnią się jedynie w ten sam sposób, w jaki przedmiot niesymetryczny (pozbawiony płaszczyzny symetrii) różni się od swego odbicia lustrzanego. Tak np. nie można nałożyć odbicia lustrzanego lewej rękawiczki na lewą rękawiczkę, lecz można je nałożyć na prawą rękawiczkę. Podobnie nie mogą pokryć się w przestrzeni lewa i prawa ręka, chociaż pozostają one w stosunku przedmiotu do swego odbicia lustrzanego. W podobny sposób różnią się między sobą gwinty — lewy i prawy.

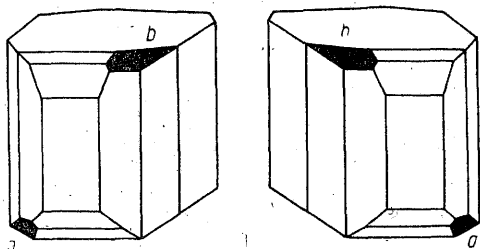
Dzięki obecności atomu węgla połączonego z czterema różnymi atomami lub grupami cząsteczka może istnieć w postaci dwóch form izomerycznych, które pozostają w takim samym stosunku, jak niesymetryczny przedmiot do swego odbicia lustrzanego. Z tego względu atom ten nazywamy *asymetrycznym* atomem węgla.

Fakty doświadczalne potwierdzają wniosek wypływający z teorii stereochemicznej, zgodnie z którym obecność w cząsteczce asymetrycznego atomu węgla pociąga za sobą w sposób nieuchronny występowanie specjalnego rodzaju izomerii. Jeszcze przed ukazaniem się teorii stereochemicznej izomerię tego typu odkrył wielki uczony francuski *Pasteur* (1848) podczas swych badań nad kwasem winowym, którego cząsteczka zawiera dwa asymetryczne atomy węgla. Po ogłoszeniu teorii stereochemicznej izomeria ta została wytłumaczona w sposób naturalny. W późniejszym okresie zbadano wielką liczbę przykładów izomerii przestrzennej.

W przypadku dwóch postaci izomerycznych, których cząsteczki pozostają w takim stosunku, jak przedmiot do swego odbicia lustrzanego, prawie wszystkie ich własności chemiczne i fizyczne są takie same. Ich ciężary właściwe, temperatury topnienia i wrzenia, przewodnictwo cieplne

i elektryczne, współczynniki załamania światła i in. mają dokładnie te same wartości. Postacie te różnią się jednak od siebie dwiema własnościami*.

Pierwsza z tych własności — to zdolność do krystalizacji w postaci dwóch form asymetrycznych, zwanych *enancjomorficznymi*, które pozostają do siebie w takim samym stosunku, jak cząsteczki stereoizomeryczne, tzn. tak, jak przedmiot do swego odbicia lustrzanego (rys. 6).



Rys. 6.

Płaszczyzna *a* znajduje się w jednym kryształ z lewej strony, a w drugim z prawej, toteż w żadnej pozycji nie udaje się nałożyć ich na siebie (to samo dotyczy płaszczyzny *b*).

Drugą ważną własnością tych izomerów jest zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji światła — w stanie ciekłym, gazowym oraz w roztworach. W przypadku obydwu izomerów kąt skręcania płaszczyzny polaryzacji ma tę samą wartość, natomiast kierunek skręcania jest przeciwny. Jeżeli jeden izomer skręca płaszczyznę polaryzacji w prawo, to drugi skręca ją o ten sam kąt w lewo (przy jednakowej grubości warstw i jednakowym stężeniu). Stąd izomery tego rodzaju nazywamy *izomerami optycznymi* lub inaczej *antypodami optycznymi*, a sama izomeria nosi nazwę *izomerii optycznej*.

Jeżeli zmieszamy jednakowe ilości obu antypodów w stanie ciekłym lub rozpuszczonym, otrzymamy mieszaninę, nie skręcającą płaszczyzny polaryzacji, czyli optycznie nieaktywną (ponieważ jedna z aktywnych form skręca płaszczyznę polaryzacji o tę samą wartość w lewo, co druga — w prawo). Zgodnie z ogólną zasadą, podczas krystalizacji tej mieszaniny każdy związek powinien krystalizować osobno, we właściwej mu postaci krystalicznej. Jednak to ostatnie zjawisko występuje stosunkowo rzadko. W tych nielicznych wypadkach, kiedy ma ono miejsce, można dostrzec kryształy prawej oraz lewej formy enancjomorficznej, a ponieważ większość ich własności fizycznych jest identyczna, więc mieszanina kryształów wykazuje szereg własności wspólnych dla obu form, np. ten sam ciężar właściwy, rozpuszczalność i in. W większości przypadków formy optycznie czynne mają zdolność tworzenia określonych cząsteczkowych związków chemicznych, zawierających obydwa antypody w stosunku

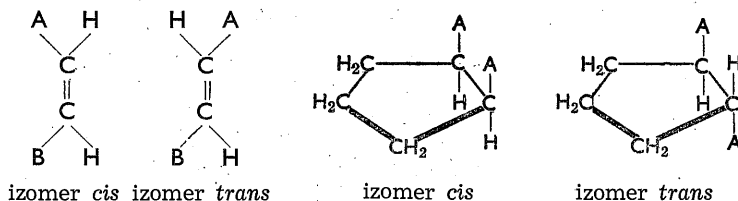
* Obie te własności mają charakter fizyczny. Różnice chemiczne (różna reaktywność) antypodów występują tylko w tym przypadku, gdy reagują z nimi związki, których cząsteczki również nie mają płaszczyzny symetrii.

cząsteczka na cząsteczkę. Te związki antypodów, przypominające pod względem nietrwałości krystaliczne związki cząsteczkowe, noszą nazwę *związków racemicznych* (racematów)*. Racemat, podobnie jak każdy inny związek cząsteczkowy, różni się pod względem wszystkich własności fizycznych od związków, z których powstał. Przede wszystkim należy zaznaczyć, że krystalizuje on w innych postaciach niż stereoizomery czynne. Temperatura topnienia racematu, jego ciężar właściwy oraz pozostałe tego rodzaju własności fizyczne są zupełnie inne niż własności izomerów: lewo- i prawoskrętnego.

Tak więc, jeśli cząsteczka zawiera asymetryczny atom węgla, wtedy oprócz izomerii strukturalnej może występować izomeria przestrzenna, czyli *stereoizomeria***.

Gdy cząsteczka zawiera tylko jeden asymetryczny atom węgla, wówczas mogą istnieć dwa stereoizomery, będące antypodami optycznymi. W przypadku dwóch, lub więcej, asymetrycznych atomów węgla liczba stereoizomerów wzrasta (w ogólnym przypadku dla n asymetrycznych atomów węgla liczba optycznie czynnych stereoizomerów wynosi 2^n). Jeśli struktura cząsteczki zawiera pewne elementy symetrii, to liczba stereoizomerów zmniejsza się, przy czym wśród stereoizomerów istotnie zjawiają się postacie nieaktywne optycznie, tzn. takie, które nie są złożone z cząstek antypodów optycznych (str. 510 i nast.).

Izomeria optyczna jest tylko jedną z odmian izomerii przestrzennej. Istnieją pewne odmiany izomerii przestrzennej, które nie są związane z występowaniem asymetrii. Można tu np. wymienić tzw. *izomerię geometryczną*, czyli *izomerię cis-trans*, występującą wśród związków organicznych nienasyconych oraz cyklicznych; izomeria ta spowodowana jest różnym rozmieszczeniem podstawników w stosunku do płaszczyzny podwójnego wiązania lub płaszczyzny pierścienia, np.:



* Nazwa pochodzi od pierwszego związku, który wykryto w tej formie: od nieaktywnego kwasu winowego, czyli gronowego (*acide racémique*).

** Należy odróżniać stereoizomerię od izomerii fizycznej (polimorfizmu). Ta ostatnia występuje wyłącznie w związkach krystalicznych; przyczyną jej są różnice w strukturze siatki krystalicznej, czyli różnice rozmieszczenia cząsteczek lub jonów w kryształach (np. siarka rombową i jednoskośną; kalcyt i aragonit), lecz bynajmniej nie różnice konfiguracji samych cząsteczek. Jest rzeczą naturalną, że przy przejściu tych substancji polimorficznych do roztworu lub w stan ciekły (nieuporządkowany) różnice między nimi zanikają.

Łatwo można się przekonać, że tego rodzaju izomery nie pozostają w takim stosunku, jak przedmiot do swego odbicia lustrzanego. *Odległości między podstawnikami są w izomerach trans zawsze inne niż w izomerach cis*. Pod względem konfiguracji izomery *cis* i *trans* różnią się od siebie w większym stopniu niż antypody optyczne. Wskutek tego w izomerach *cis* i *trans* istnieją poważne różnice własności chemicznych i fizycznych.

Izomeria przestrzenna, zarówno optyczna, jak i geometryczna, występuje nie tylko w związkach węgla, lecz również wśród związków niektórych pierwiastków wielowartościowych (azot, krzem, cyna, siarka, selen, tellur i in.).

Tak więc z teorii stereochemicznej wynika, iż znajomość kolejności, w jakiej połączone są ze sobą atomy, nie zawsze wystarcza do całkowitego poznania budowy danego związku. W niektórych przypadkach oprócz ustalenia tej kolejności konieczne jest również zbadanie rozmieszczenia atomów w przestrzeni, czyli *konfiguracji* cząsteczki.

Metody badania konfiguracji cząsteczek zostaną omówione później, po dokładniejszym zaznajomieniu się z własnościami pewnych grup związków organicznych. W tym miejscu należy tylko zaznaczyć, że podstawową metodą, stosowaną przy ustalaniu konfiguracji, jest badanie własności chemicznych substancji.

Zastosowanie hipotezy przestrzennego rozmieszczenia atomów w cząsteczkach (hipotezy stereochemicznej), w zakresie badań nad związkami organicznymi, dało niezwykle cenne rezultaty. W większości przypadków, zwłaszcza gdy chodzi o stereoizomerię związków zawierających asymetryczne atomy węgla, przewidywania sformułowane na podstawie tej hipotezy potwierdziły się w całej pełni, a jednocześnie dostarczyły szeregu nowych, niezawodnych metod badania związków organicznych. Hipoteza stereochemiczna przekształciła się w gruntownie uzasadnioną teorię stereochemiczną.

Przy określonym składzie cząsteczek konfiguracja ich jest drugim co do znaczenia czynnikiem określającym własności chemiczne i fizyczne związku (pierwszym — jest kolejność wiązań). Dlatego ogłoszone przez Butlerowa pojęcie budowy chemicznej zostaje wzbogacone wraz z rozwojem stereochemii: obecnie powinno ono obejmować również i konfigurację cząsteczek*.

* Obecnie pojęcia budowy chemicznej używa się również w węższym znaczeniu. Niektórzy uczeni proponują, by zachować pojęcie budowy chemicznej w starym znaczeniu, tzn. jako kolejności wiązań, nie włączając do niego konfiguracji cząsteczek.

PRZYCZYNY RÓŻNORODNOŚCI SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Teoria budowy chemicznej Butlerowa umożliwia zrozumienie przyczyn istnienia ogromnej liczby związków organicznych oraz ich niezwyklej różnorodności. Najważniejsze z tych przyczyn można sformułować w następujący sposób.

1. Węgiel ma zdolność do łączenia się z większością innych pierwiastków. Ta właściwość węgla, związana z zajmowanym przez ten pierwiastek położeniem w układzie okresowym, jest spowodowana jego zupełnie niemal elektrobojętnym charakterem oraz zdolnością do tworzenia tzw. *wiązań kowalencyjnych* (str. 101).

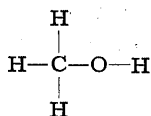
2. Atomy węgla mają również zdolność do łączenia się między sobą, w wyniku czego powstają łańcuchy węglowe różnych typów (proste, rozgałęzione oraz cykliczne). Podobną własność mają też niektóre inne pierwiastki, jednak wszystkie one tworzą łańcuchy o niewielkiej tylko liczbie członów. Na przykład tlen tworzy łańcuchy co najwyżej z trzech atomów, azot — z czterech, krzem — z sześciu. Jeśli chodzi o węgiel, to w przeciwieństwie do innych pierwiastków zdolność jego atomów do łączenia się ze sobą jest prawdopodobnie nieograniczona. Obecnie znane są substancje wielkocząsteczkowe o charakterze węglowodorów zawierające łańcuchy złożone z setek i tysięcy atomów węgla (poliizobutylen, polietylen i in.).

3. W bardzo wielu przypadkach wśród związków organicznych występuje zjawisko izomerii; wskutek tego kilka substancji różniących się między sobą budową chemiczną może mieć ten sam skład chemiczny.

METODY USTALANIA BUDOWY CZĄSTECZEK

Badania nad substancjami organicznymi wykazały, że aby poznać ich naturę, należy ustalić nie tylko ich skład jakościowy i ilościowy oraz ciężar cząsteczkowy, lecz także budowę cząsteczki.

W przypadku substancji o najprostszym składzie, które nie mają izomerów, wzór strukturalny wynika jednoznacznie z wartościowości atomów wchodzących w skład cząsteczki; np. związek o wzorze cząsteczkowym CH_4O nie może mieć innej budowy, jak tylko wyrażoną następującym wzorem:



Należy podkreślić, że nawet w najprostszych przypadkach wzór strukturalny powinien być potwierdzony badaniami własności związku. Nato-

miast w przypadkach gdy istnieje możliwość izomerii, budowę cząsteczki można ustalić dopiero po dokładnym zbadaniu reakcji chemicznych oraz produktów przemian badanego związku. Badania budowy prowadzone są zazwyczaj w trzech kierunkach: 1) wykrywanie reakcji charakterystycznych (typowych); 2) wykrywanie w cząsteczce badanego związku rodników o określonej budowie, w oparciu o prawo rodników; 3) badanie własności fizycznych związku.

Reakcje charakterystyczne, czyli typowe. Zgodnie z prawem reakcji typowych cząsteczki różnych związków zawierające jednakowe grupy atomów powinny dawać te same reakcje charakterystyczne, czyli typowe. Tak np. podobną reaktywność powinny wykazywać NH_3 (amoniak) i $\text{R}-\text{NH}_2$ (aminy pierwszorzędowe) na skutek obecności grupy $-\text{NH}_2$.

Badając budowę związku organicznego, po określeniu składu i ciężaru cząsteczkowego oraz ustaleniu wzoru sumarycznego, działa się zazwyczaj na związek odczynnikami, które reagują w sposób charakterystyczny z określonymi grupami atomów. W większości przypadków badania tego rodzaju (analiza funkcyjna) pozwalają stwierdzić obecność w cząsteczce różnych grup, z wyjątkiem rodników o charakterze węglowodorowym.

Ustalanie budowy cząsteczki na podstawie prawa rodników. Podczas reakcji chemicznych większa część wiązań nie ulega zmianie; wynika stąd, że o budowie cząsteczki dowolnego związku można wnioskować na podstawie znajomości budowy cząsteczek powstających podczas reakcji chemicznych tego związku oraz cząsteczek, z których ten związek może być otrzymany.

Zgodnie z tym badania nad budową nieznanego związku prowadzi się zazwyczaj w dwóch przeciwnych kierunkach. Najpierw dąży się do otrzymania z badanego związku innych związków o znanej już budowie. W tym celu działa się zazwyczaj na daną substancję odczynnikami (bardzo często są to środki utleniające), które powodują rozpad cząsteczki na szereg cząsteczek prostszych (rozszczipienie). Gdy budowa cząsteczek otrzymanych w ten sposób związków w dalszym ciągu nie jest znana, wówczas ponownie poddaje się je działaniu środków „rozszczipiających“, do czasu aż powstaną związki o znanej budowie. Następnie, na podstawie znajomości budowy tych „odłamków“ złożonych cząsteczek dąży się do rozszyfrowania, w jaki sposób są one związane w pierwotnej cząsteczce. Zazwyczaj po przeprowadzeniu tych badań pozostają niezupełnie wyjaśnione jedynie niektóre szczegóły.

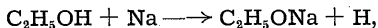
Następnie w celu ostatecznego wyjaśnienia budowy cząsteczki badanego związku prowadzi się badania w przeciwnym kierunku, tzn. dąży się do utworzenia z mniejszych cząsteczek, o określonej budowie, cząsteczek

większych, a z kolei z nich — badanego związku; osiąga się to dzięki reakcjom, które pozwalają powiązać w określony sposób reszty tych cząsteczek. Ta ostatnia metoda jest metodą *syntetyczną*. Jeżeli w wyniku przeprowadzonych w ten sposób badań zsyntetyzujemy badany związek, to w ogromnej większości przypadków budowę jego możemy uważać za ostatecznie ustaloną*.

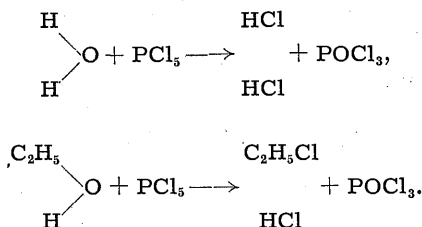
Przykłady ustalania budowy związków na podstawie badań ich reakcji chemicznych.

1. Przy ustalaniu budowy dwóch związków o składzie C_2H_6O już samo badanie reakcji typowych pozwala dojść do wniosku, że w jednym z nich — w alkoholu etylowym — znajduje się typowe wiązanie wodoru z tlenem, tzn. grupa wodorotlenowa.

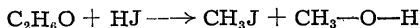
Można to udowodnić za pomocą dwóch reakcji: a) działając na alkohol sodem; w reakcji tej wydziela się atom wodoru, na miejsce którego wchodzi metal



b) prowadząc reakcję alkoholu z pięciochlorkiem fosforu (przebiegającą podobnie jak reakcja PCl_5 z wodą); w wyniku tej reakcji powstaje chlorowódór i tlenochlorek fosforu:



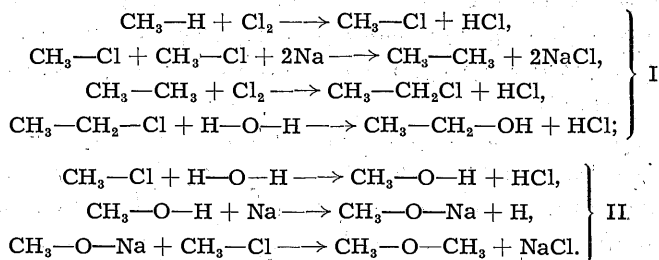
Działanie chloru na eter metylowy prowadzi do wymiany atomów wodoru na atomy chloru, skąd można wysnuć wniosek, że w cząsteczce eteru metylowego atomy wodoru połączone są z atomami węgla w podobny sposób, jak w metanie. Natomiast podczas reakcji z jodowodorem eter metylowy ulega rozszczepieniu na jodek metylowy i alkohol metylowy



Wymienione reakcje pozwalają stwierdzić, że jedyną możliwą budową alkoholu etylowego jest CH_3-CH_2-OH oraz że cząsteczka eteru metylowego składa się z dwóch grup metylowych związanych atomem tlenu, tzn. że ma budowę CH_3-O-CH_3 .

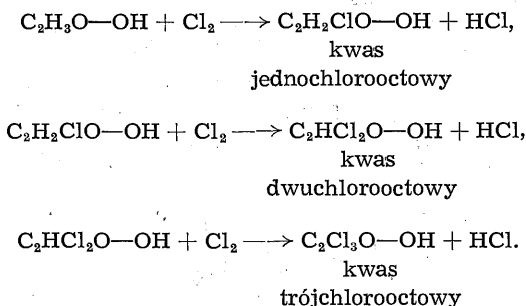
* Dobrym przykładem określenia budowy cząsteczki na podstawie prawa rodniów jest ustalenie budowy kamfory (patrz t. II).

Do tych samych wzorów strukturalnych prowadzą również następujące reakcje otrzymywania obu związków:

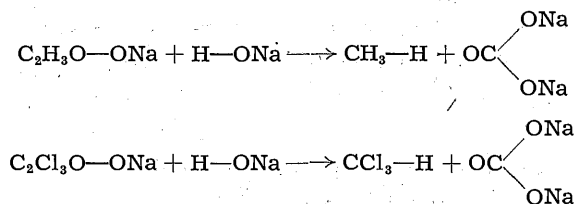


2. Substancji zwanej kwasem octowym odpowiada wzór cząsteczkowy $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Reakcja z sodem, w której wydzielą się wodór, oraz reakcja z pięcioclorkiem fosforu, w której powstaje chlorowódz, pozwalają stwierdzić, że kwas octowy zawiera grupę wodorotlenową; a zatem jego wzór można napisać w następującej postaci: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O—OH}$.

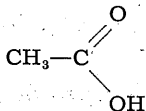
Działanie chlorem prowadzi do zastąpienia kolejno trzech atomów wodoru przez atomy chloru:



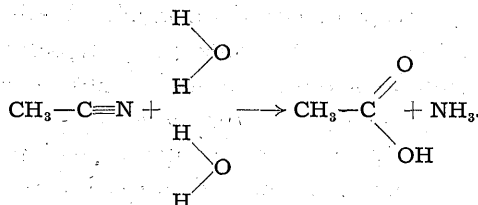
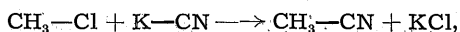
Na podstawie tych reakcji można dojść do wniosku, że wszystkie trzy atomy wodoru w rodniku $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ są związane z węglem. Pozostaje jeszcze do wyjaśnienia kwestia, czy są one związane z jednym tylko atomem węgla, czy też z obydwooma. To zagadnienie można rozwiązać za pomocą następujących reakcji rozszczepienia soli sodowych kwasu octowego oraz tróchlorooctowego, które zachodzą pod wpływem działania ługów w wysokiej temperaturze:



Stąd wynika, że wszystkie trzy atomy wodoru oraz wszystkie trzy atomy chloru, które zajęły ich miejsce, są związane z jednym tylko atomem węgla, czyli inaczej mówiąc, że kwas octowy zawiera w swym składzie rodnik CH_3 . Według wszelkiego prawdopodobieństwa budowę kwasu octowego można zatem wyrazić następującym wzorem:



Do tego samego wzoru strukturalnego prowadzą następujące reakcje:



Z podanych przykładów widać, że ustalenie budowy związków nawet tak prostych, jak alkohol etylowy, eter metylowy i kwas octowy, wymaga zbadania szeregu reakcji chemicznych, toteż zajmuje znacznie więcej czasu i związane jest z większymi trudnościami niż oznaczenie składu i ciężaru cząsteczkowego. W przypadku złożonych substancji organicznych, dla których można przyjąć setki, a nawet tysiące wzorów izomerycznych, ustalenie budowy jest rzeczą niezwykle trudną. Nie należy się przeto dziwić, że np. nad wyjaśnieniem budowy powszechnie znanej substancji, zwanej kamforą zwyczajną lub japońską, mającą wzór $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, pracowało łącznie kilkudziesięciu chemików w ciągu przeszło połowy stulecia i dopiero w 1903 r. badania te doprowadziły do syntezy tej substancji. Badania nad chininą — znanym środkiem antymalarycznym, wyodrębnionym z kory drzewa chinowego w 1820 r. — trwały ponad 120 lat. Wyjaśnianie budowy chininy (1908 r.) zajęło 88 lat, a całkowitej syntezy tego związku dokonano dopiero w 1944 r.

Należy jednak zaznaczyć, że obecnie, dzięki zastosowaniu współczesnych chemicznych i fizycznych metod badań, często udaje się wyjaśnić budowę oraz dokonać syntezy nawet bardzo złożonych związków w ciągu bardzo krótkiego czasu; przykładem mogą być syntezy niektórych sterydów, wielu antybiotyków i in.

Ustalenie budowy cząsteczek na podstawie własności fizycznych substancji. Zgodnie z ogólnym założeniem teorii budowy chemicznej Butle-
rowa wszystkie własności chemiczne substancji są uzależnione od budo-

wy chemicznej cząsteczek. Z czasem okazało się, że również i fizyczne własności są ściśle uzależnione od budowy cząsteczek.

Metody fizyczne są cennym uzupełnieniem chemicznych metod badania substancji. Zastosowanie metod fizycznych jest szczególnie owocne w tych przypadkach, kiedy określenie budowy związków za pomocą metod chemicznych napotyka trudności, a mianowicie — kiedy nie udaje się zastosować zasady najmniejszych zmian struktury podczas reakcji chemicznych.

Fizyczne metody badań dają bardzo dobre wyniki, gdy chodzi o ustalenie subtelnych różnic, określających charakter wiązań łączących atomy związku, od których to różnic uzależnione są specyficzne cechy reaktywności, jak to np. ma miejsce w przypadku cząsteczek *związków aromatycznych* oraz związków o wiązaniach sprzężonych (skoniugowanych). Powodzenie metod fizycznych w tego rodzaju przypadkach zawdzięczamy w głównej mierze temu, że podczas badań fizycznych cząsteczka nie zmienia się, lecz zachowuje swą pierwotną budowę.

Metody fizyczne, stosowane jako uzupełnienie metod chemicznych, pozwalają znacznie skrócić badania nad określaniem budowy substancji izomerycznych. Ponieważ różne izomery mają różne stałe fizyczne, więc dokładne oznaczenie niektórych własności fizycznych, np. ciężaru właściwego, współczynnika załamania światła i in., umożliwia często dokonanie wyboru między kilkoma możliwymi wzorami strukturalnymi izomerów.

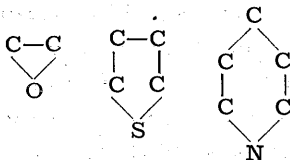
KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Ze względu na wielką ilość i różnorodność związków organicznych ścisła, naukowa klasyfikacja ich jest zagadnieniem pierwszorzędnej wagi.

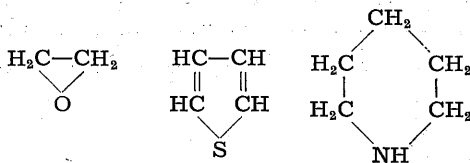
Współczesna klasyfikacja związków organicznych opiera się na teorii budowy chemicznej. Za podstawę klasyfikacji przyjęto grupę *węglowodorów*; wszystkie pozostałe związki traktuje się jako ich pochodne, tzn. jako substancje powstałe z węglowodorów na skutek podstawienia jednego lub kilku atomów wodoru różnymi innymi atomami lub grupami atomów.

Przyczyną, dla której za podstawę klasyfikacji przyjęto węglowodory, jest ich prosty skład oraz to, że rodniki węglowodorowe stanowią główną część cząsteczki większości znanych związków organicznych. Poza tym wśród związków organicznych zawierających oprócz węgla jakiś jeden tylko pierwiastek najwięcej jest związków węgla z wodorem. Związków węgla z chlorowcami, a tym bardziej — z tlenem, znamy stosunkowo mało, przy czym wielu połączeń, których istnienie przewiduje teoria, nie udało się otrzymać, gdyż są zupełnie nietrwałe.

Z drugiej strony poznajemy coraz większą liczbę związków, których cząsteczki zawierają pierścienie złożone nie z samych tylko atomów węgla, np.:



Traktowanie tych związków jako pochodnych węglowodorów okazało się niedogodne. O wiele dogodniejsza jest klasyfikacja według pierścieni wchodzących w skład cząsteczek tych związków, przy czym za podstawę przyjęto najprostsze układy cykliczne, w których atomy tworzące pierścienią połączone są, poza pierścieniem, wyłącznie z atomami wodoru, np.:



Pochodne tych związków można otrzymać przez podstawienie atomów wodoru innymi atomami lub rodnikami.

Z punktu widzenia obecnego stanu wiedzy najbardziej celowy jest podział związków organicznych na następujące główne grupy.

I. Związki acykliczne, zwane inaczej związkami tłuszczowymi lub alifatycznymi. Należą tu wszystkie węglowodory oraz ich pochodne nie zawierające pierścieni, tzn. zbudowane z tzw. „otwartych” łańcuchów węglowych. Nazwa „związków tłuszczowych” jest przestarzała, chociaż spotyka się ją jeszcze dość często; pochodzi ono stąd, że do tej grupy związków należą tłuszcze naturalne. Połączenia acykliczne dzieli się na pochodne węglowodorów szeregu (homologicznego) metanu, którym odpowiada wzór ogólny C_nH_{2n+2} , oraz na związki należące do innych szeregów homologicznych, będących w stosunku do szeregu metanu szeregami izologicznymi; te ostatnie związki zawierają zatem wiązania wielokrotne (podwójne lub potrójne).

Szereg homologiczny metanu i jego pochodnych nosi nazwę *szeregu granicznego* lub *szeregu związków tłuszczowych nasyconych*; czasem używa się też nazwy *szeregu związków parafinowych*.

Połączenia acykliczne zawierające wiązania podwójne i potrójne między węglami nazywamy *związkami nienasyconymi*.

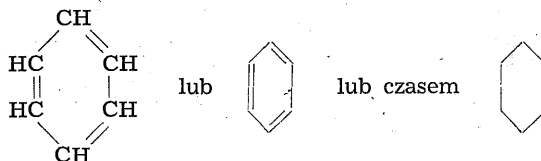
II. Związki izocykliczne, zwane również karbocyklicznymi, zawierają pierścienie złożone z atomów węgla. Zazwyczaj dzielimy tę grupę na dwa szeregi:

A. Szereg związków alicyklicznych, do którego należą wszystkie związki izocykliczne oprócz benzeny i jego pochodnych. W szeregu związków alicyklicznych rozróżniamy:

- 1) nasycone związki alicykliczne (cykloparafiny) i ich pochodne;
- 2) nienasycone związki alicykliczne, zawierające w pierścieniu lub w łańcuchu bocznym podwójne (lub potrójne) wiązania między węglami.

B. Szereg związków aromatycznych, które wyodrębniamy spośród innych związków izocyklicznych ze względu na ich specyficzne własności chemiczne. Związki należące do tego szeregu charakteryzują się tym, że w skład ich cząsteczki wchodzi ugrupowania cykliczne złożone z sześciu atomów węgla znajdujących się w drugim stanie walencyjnym (patrz str. 117). Najprostszym związkiem aromatycznym jest węglowodór o wzorze C_6H_6 , zwany *benzenem*. Wszystkie związki aromatyczne zawierają ten sam układ pierścieniowy, który występuje w benzenie. To właśnie ugrupowanie nosi nazwę „pierścienia benzenowego lub aromatycznego”.

Wzór benzeny piszemy zazwyczaj w następujący sposób:



III. Związki heterocykliczne. Do wymienionej grupy należą związki mające w swym składzie pierścienie heterocykliczne, tzn. takie, które oprócz atomów węgla zawierają również atomy innych pierwiastków (hetero-atomy, z greck. *heteros* — inny). Oprócz atomów węgla w tworzeniu pierścieni heterocyklicznych biorą najczęściej udział atomy azotu, siarki i tlenu. Za podstawę klasyfikacji związków tego typu przyjęto układy heterocykliczne, w których wszystkie atomy pierścienia związane są wyłącznie z atomami wodoru.

Pochodne węglowodorów

Z podstawowych związków każdego szeregu, tzn. z węglowodorów, oraz najprostszych związków heterocyklicznych można utworzyć różne grupy pochodnych, których charakter określają atomy lub rodniki, zajmujące miejsce atomów wodoru. Obecność w cząsteczce tych czy innych atomów i rodników (poza węglowodorowymi) jest przyczyną szeregu własności charakterystycznych dla związków należących do tych grup.

Śród najważniejszych grup pochodnych węglowodorów wymienimy następujące:

1. *Pochodne chlorowcowe* (halogenki), czyli związki powstałe z węglowodorów przez wymianę jednego lub kilku atomów wodoru na atomy chlorowca: fluorki, chlorki, bromki i jodki rodników organicznych.

2. *Alkohole*, zawierające grupę wodorotlenową —O—H związaną z rodnikiem węglowodorowym.

3. *Etery*, zawierające tlen połączony z dwoma rodnikami, węglowodorowymi.

4. *Aldehydy i ketony*, zawierające dwuwartościową grupę >C=O , zwaną grupą karbonylową. W aldehydach grupa karbonylowa połączona jest z atomem wodoru i z rodnikiem węglowodorowym, co w sumie daje jedno-

wartościową grupę $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—C=O} \end{array}$, zwaną grupą aldehydową. W ketonach grupa karbonylowa związana jest z dwoma rodnikami węglowodorowymi.

5. *Kwasy organiczne*, czyli *karboksylowe*, zawierające grupę karboksylową $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—C} \end{array}$, złożoną z grupy karbonylowej i wodorotlenowej.

—OH

6. *Pochodne zawierające siarkę*. Z tej grupy można wymienić:

- a) *tioalkohole*, inaczej *merkaptany*, zawierające grupę —S—H ;
- b) *tioetery*, o wzorze ogólnym R—S—R (R — rodnik węglowodorowy);
- c) *kwasy sulfonowe*, zawierające jednowartościową grupę sulfonową $\text{—SO}_2\text{—OH}$.

7. *Pochodne zawierające w grupie funkcyjnej jeden atom azotu*. Należą do nich m. in.:

- a) *aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe*, zawierające grupy: —NH_2 (grupa aminowa), >NH (grupa iminowa) oraz >N . W aminach atomy azotu połączone są z jednym, dwoma lub trzema atomami węgla;
- b) *nitryle*, czyli *cyjanki*, zawierające jednowartościowy rodnik cyjanowy $\text{—C}\equiv\text{N}$.

8. *Pochodne zawierające w grupie funkcyjnej atom azotu związany z tlenem*. Najważniejsze z nich są:

- a) *związki nitrowe*, zawierające grupę —NO_2 (grupa nitrowa);
- b) *związki nitrozoowe*, zawierające grupę —NO (grupa nitrozowa).

9. *Fosfiny, arsyny, stybiny i bizmutyny* są to związki zbudowane podobnie jak aminy. Mogą istnieć związki zawierające grupy —PH_2 , >PH i >P (fosfiny pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe). W ten sposób zbudowane są arsyny, zawierające reszty cząsteczki AsH_3 , stybiny, zawierające

reszty cząsteczki SbH_3 , oraz bizmutyny, zawierające reszty cząsteczki BiH_3 .

10. Związki zawierające dwa związane ze sobą atomy azotu. Mamy tu kilka bardzo ważnych grup związków organicznych:

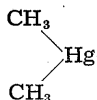
a) *hydrazyny organiczne*, zawierające niesymetryczne reszty cząsteczki hydrazyny $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, a mianowicie: resztę —NH—NH_2 lub >N—NH_2 (jeśli grupa ta jest połączona z dwoma rodnikami węglowodorowymi). Związki, w których grupa =N—NH_2 połączona jest z jednym rodnikiem węglowodorowym, noszą nazwę *hydrazonów*;

b) *związki hydrazowe*, zawierające symetryczną resztę —NH—NH— lub też >N—N<

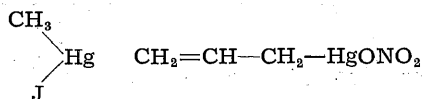
c) *związki azowe*, zawierające grupę —N=N— (grupa azowa) związaną z dwoma rodnikami węglowodorowymi; ich budowę wyraża wzór R—N=N—R ;

d) *związki dwuazowe*, w których grupa azowa —N=N— związana jest z jednej strony z resztą węglowodorową, z drugiej zaś — z jakimkolwiek innym atomem (oprócz węgla), np. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—SO}_3\text{Na}$.

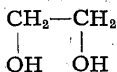
11. *Związki metaloorganiczne*, w których atomy metalu związane są bezpośrednio z atomami węgla. Odróżniamy związki, w których atom metalu połączony jest wyłącznie z rodnikami węglowodorowymi (*metaloalkile*), np.



oraz związki metaloorganiczne „mieszane“, w których atom metalu związany z węglem połączony jest jeszcze z atomem jakiegoś innego pierwiastka (*sole alkilometalowe*), np.:



12. *Związki wielofunkcyjne*. Przez zamianę dwóch (lub więcej) atomów wodoru w cząsteczce węglowodoru na jednakowe lub też różne atomy czy grupy (niewęglowodorowe) otrzymujemy związki o wielu funkcjach. Na przykład związek



jest alkoholem dwuwodórortlenowym.

Jeśli związki te zawierają kilka różnych atomów lub grup (oprócz reszt węglowodorowych), wtedy nazywamy je związkami o *funkcjach mieszanych*. Nazwy tych związków odpowiadają zazwyczaj wchodzącym w ich skład grupom funkcyjnym; np. gdy cząsteczka zawiera grupę OH i aldehydową CHO, wówczas związek nazywamy *aldehydoalkoholem* lub *hydroksylaldehydem*; gdy zawiera grupę wodorotlenową OH i karboksylową COOH — *hydroksykwasem*; w przypadku grup NH_2 i OH mamy *aminoalkohole*, a w przypadku NH_2 i COOH — *aminokwasy* itd.

WSPÓŁCZESNY STAN TEORII BUDOWY CZĄSTECZEK

WSPÓŁCZESNE* METODY FIZYCZNE BADANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Znaczenie fizycznych metod badania nadzwyczaj wzrosło w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat dzięki poważnym sukcesom, osiągniętym w zakresie teoretycznego uzasadnienia zależności między własnościami fizycznymi a budową cząsteczek. Nowe fizyczne metody badania związków organicznych (wyznaczanie momentów dipolowych, rentgenografia, elektronografia, spektroskopia i in.) bardzo pogłębiły nasze wyobrażenia o budowie cząsteczek organicznych i przez to wzbogaciły teorię budowy.

Wyznaczanie ciepła spalania**. Pomiar ciepła spalania, prowadzony metodą kalorymetryczną, daje możliwość wyznaczania energii tworzenia związków organicznych. Metodę tę najszerszej stosuje się do badania węglowodorów. Wyznacza się eksperymentalnie np. ciepło spalania węglowodoru C_nH_{2n+2} i od otrzymanej wartości odejmuje się wartości spalania n atomów węgla (reakcja $C + O_2 \rightarrow CO_2$) i $n+1$ cząsteczek H_2 (reakcja $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$) oraz ilość energii niezbędną do otrzymania wolnych atomów węgla i wodoru (ciepło sublimacji diamentu i energia dysocjacji cząsteczki wodoru). W wyniku otrzymuje się ciepło tworzenia cząsteczki węglowodoru z wolnych atomów węgla i wodoru. Wyznaczywszy tę wartość dla kilku węglowodorów nasyconych (przynajmniej dla dwóch) można obliczyć energię wiązań C—C i C—H zakładając, że wartość jej nie zmienia się przy przejściu od jednego węglowodoru do drugiego. Jeżeli obliczamy energię tworzenia jakiegokolwiek innego węglowodoru jako sumę otrzymanych poprzednio wartości energii wiązań C—C i C—H, a następnie wyznaczamy tę energię doświadczalnie, to uzyskujemy dobrą zgodność obu wyników. Jest to dowodem, że energia wiązań jest wielkością addytywną.

Odchylenia od addytywności, szczególnie często obserwowane w przypadku cząsteczek o sprzężonych wiązaniach podwójnych, wskazują na

* Poza wyznaczaniem ciepła spalania i refrakcji molowej podano tu ogólną charakterystykę tylko najnowszych metod fizycznych, które powstały w ostatnich trzech-czterech dziesięcioleciach. Zastosowanie fizycznych metod badania bardziej szczegółowo opisano na str. 474 i nast., 645 i nast.

** Metodę tę zaczęto stosować już w końcu ubiegłego stulecia, największe jednak rozpowszechnienie uzyskała ona w ostatnich czasach.

pewne osobliwości budowy cząsteczek. Charakter tych osobliwości można wyjaśnić stosując równolegle różne chemiczne i fizyczne metody badania.

Refrakcja molowa (zwana też **cząsteczkową**). Do najważniejszych, rozpowszechnionych i łatwo dostępnych metod fizycznego badania substancji organicznej należy wyznaczanie współczynnika załamania i **refrakcji molowej (RM)**.

Refrakcję molową można obliczyć jako sumę refrakcji atomowych, podobnie jak objętość molową — z objętości atomowych.

Refrakcja molowa nie jest jednak ściśle addytywną funkcją refrakcji atomowych wolnych pierwiastków, lecz zależy od budowy związku i od charakteru wiązań między atomami. Toteż w celu addytywnego obliczenia refrakcji molowej posługujemy się wartościami refrakcji atomowych, znalezionymi dla wolnych pierwiastków, wprowadzając niezbędne poprawki (str. 480).

Obliczenie refrakcji molowej pozwala w wielu przypadkach dokładniej poznać budowę substancji organicznej, a niekiedy również dokonać wyboru między kilkoma izomerami. Ponadto wartość refrakcji molowej pozwala wnioskować o czystości związku o znanej budowie.

Refrakcja molowa jest bezpośrednią miarą **polaryzowalności** cząsteczki, tj. ruchliwości ładunków pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego (wzbudzenie światłem, polem elektrycznym innej cząsteczki itd.).

Refrakcję molową w zależności od polaryzowalności wyraża wzór

$$RM = \frac{4}{3} \pi N \alpha,$$

w którym

RM — refrakcja molowa,

N — liczba Avogadra,

α — polaryzowalność.

Polaryzowalność nie tylko charakteryzuje budowę cząsteczki, lecz również pozwala zrozumieć bieg reakcji chemicznych.

Wyznaczanie momentów dipolowych. Jeżeli środek ciężkości elektrycznych ładunków dodatnich w cząsteczce nie pokrywa się ze środkiem ciężkości ładunków ujemnych, lecz jeden znajduje się w pewnej odległości od drugiego, cząsteczkę nazywamy **biegunową** (polarną). Polaryzację takiej cząsteczki można scharakteryzować **momentem dipolowym*** $\mu = \epsilon \cdot l$ (μ — moment dipolowy, ϵ — ładunek, l — odległość między środkami ciężkości ładunków).

* Wartość momentu dipolowego wyraża się w tzw. jednostkach Debye'a (debajach). Jednostka ta wynosi 10^{-18} jednostek elektrostatycznych; oznacza się ją literą D.

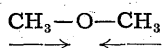
Moment dipolowy jest wielkością wektorową; przyjęto umownie, że jest on zwrócony od ładunku dodatniego ku ujemnemu, np.



Wypadkowy moment dipolowy cząsteczki wieloatomowej można rozłożyć na składowe wzdłuż poszczególnych wiązań korzystając z zasady dodawania wektorów. W ten sposób udało się wyznaczyć momenty dipolowe poszczególnych wiązań.

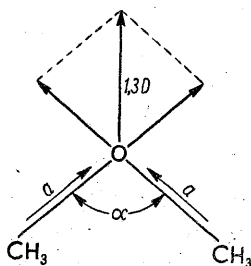
Pomiary momentów dipolowych związków organicznych umożliwiają określenie polarności różnych grup atomów, a w wielu przypadkach ustalenie lub dokładniejsze poznanie konfiguracji cząsteczki (patrz str. 655 i nast.).

Wyznaczenie momentu dipolowego np. eteru metylowego wykazuje od razu, że dwa atomy węgla i atom tlenu nie są tu umieszczone na jednej prostej, gdyż w tym przypadku moment dipolowy równałby się zeru

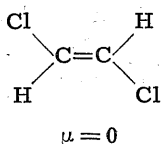


wskutek wzajemnej kompensacji dwóch jednakowych, lecz przeciwnie skierowanych momentów dipolowych wiązań między grupami metylowymi i tlenem. W rzeczywistości zaś moment dipolowy cząsteczki eteru metylowego wynosi 1,3 D, a więc cząsteczka ma postać jak gdyby zgiętą.

Moment dipolowy eteru można przedstawić jako wynik dodawania dwóch wektorów $\vec{a}$ (momentów dipolowych wiązań CH_3-O) według reguły równoległoboku:

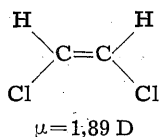


Na podstawie pomiaru momentu dipolowego często można łatwo odróżnić izomer *cis* od izomeru *trans*. Na przykład *trans*-dwuchloroetylen



w którym wektory momentów dipolowych wszystkich wiązań $\text{C}-\text{Cl}$

i C—H wzajemnie się kompensują, nie ma momentu dipolowego, gdy natomiast cis-dwuchloroetylen



ma pewien moment dipolowy.

Rentgenografia. Metodę tę stosuje się do badania substancji organicznych w stanie krystalicznym. Opiera się ona na dyfrakcji promieni rentgenowskich podczas przechodzenia przez sieć krystaliczną substancji, odgrywającą rolę układu siatek dyfrakcyjnych.

Z punktu widzenia geometrycznego rozmieszczenia cząstek wszelkie możliwe sieci krystaliczne można sprowadzić do 230 typów i ich kombinacji, których liczba jest ograniczona przez wymagania symetrii. Te 230 typów sieci ze względu na elementy symetrii dzieli się na 32 klasy, z których każda należy do jednego z 7 układów krystalograficznych. Podstawą każdego układu jest komórka elementarna, której kolejne powtarzanie się wzdłuż trzech przestrzennych osi współrzędnych tworzy właśnie sieć przestrzenną. Podstawą np. układu regularnego jest sześcienna komórka elementarna, układu heksagonalnego — komórka o trzech krawędziach a , b i c , tworzących między osiami a i b , b i c oraz a i c kąty odpowiednio równe: 90, 90 i 120° itd. Komórka elementarna kryształu zawiera całkowitą liczbę cząsteczek. Liczba ta jest zwykle mała i ograniczona symetrią kryształu. W komórce elementarnej np. kryształu rombowego znajduje się zwykle 4, 8 lub 16 cząsteczek, w komórce kryształu jednoskośnego — 2, 4 lub 8 itd.

Z rentgenogramów monokryształu często można jednoznacznie ustalić rozmiary i kształt komórki elementarnej, a także ciężar cząsteczkowy substancji (szczegóły na str. 646). Do takiego wyznaczenia ciężaru cząsteczkowego wystarczy monokryształ ważący zaledwie 10^{-4} g.

Rentgenowska analiza strukturalna daje możliwość nie tylko wyznaczać rozmiary, kształt i symetrię komórki elementarnej, lecz również ustalać budowę geometryczną samych cząsteczek. Jeżeli badacz ma już wstępne informacje o rozmiarach cząsteczki, to przyjmując pewne rozmieszczenie cząsteczek wewnątrz komórki elementarnej może w wielu przypadkach dokonać wyboru między kilkoma stereochemicznymi konfiguracjami cząsteczki. Często już wartości liczbowe stałych komórki elementarnej wprowadzają ograniczenia na rozmiary cząsteczek.

Jeżeli jednak zachodzi potrzeba szczegółowego zbadania budowy cząsteczki, można to wykonać korzystając z pomiaru natężenia obrazu dyfrakcyjnego otrzymanego przy zastosowaniu promieni rentgenowskich, gdyż zależy ono od rozmieszczenia atomów wewnątrz komórki elementar-

nej. W ten sposób udaje się ustalić konfigurację cząsteczki i w licznych przypadkach odległości międzyatomowe. Należy zaznaczyć, że metoda rentgenowska nie daje możliwości bezpośredniego określania położenia atomów wodoru; położenia te można jednak wyznaczyć na podstawie położzeń innych atomów.

Zastosowanie analizy rentgenowskiej do badania substancji organicznych nieustannie się rozszerza i dostarczyło już wielu ważnych wyników (patrz str. 650).

Elektronografia. Metoda ta opiera się na badaniu dyfrakcji elektronów. Elektronografię jako metodę doświadczalną chemii organicznej stosuje się głównie do ustalania budowy geometrycznej cząsteczek. W ten sposób można bezpośrednio ustalić położenie poszczególnych atomów, na podstawie czego można obliczyć odległości między atomami chemicznie związanymi, a także kąty między wartościami, ustalić konfigurację pewnych grup atomów, najmniejsze odległości między atomami nie związanymi chemicznie i różne inne parametry struktury. Badania elektronograficzne prowadzi się przeważnie w fazie gazowej, gdyż wiązka elektronowa słabo przenika przez ciało stałe; należy jednak zaznaczyć, że wykonano szereg prac dotyczących dyfrakcji elektronów w cienkich błonach organicznych substancji wielkocząsteczkowych, mających budowę bezpostaciową lub krystaliczną.

Metodą elektronograficzną zbadano ponad 300 substancji organicznych i w większości przypadków uzyskano zadowalające wyniki. Z dużą dokładnością wyznaczono w ten sposób wiele odległości międzyatomowych.

Szczególnie ciekawe wyniki otrzymano w badaniach budowy związków organicznych zawierających fluor. Wykazano np., że we fluorkach długość wiązania C—F jest o 0,05—0,06 Å większa niż w wielofluorkach. Stwierdzono następnie, że wprowadzenie atomów fluoru zmienia długość sąsiednich wiązań. W wielofluoroetanach np. odległość między atomami węgla jest mniejsza, a wiązanie między nimi jest odporniejsze na reakcje utleniania niż w etanie (nie podstawionym). W kwasie trójfluorooctowym odległość C—C wynosi zaledwie 1,48 Å, gdy w kwasie octowym równa się 1,54 Å.

Jedną z największych zalet metody elektronograficznej jest to, że umożliwia ona znalezienie zależności ilościowych między odległościami międzyatomowymi a chemiczną reaktywnością.

Metodą tą wykazano liniową budowę cząsteczek CO_2 , CS_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{C}=\text{S}$), co zgadza się z brakiem w tym przypadku momentu dipolowego; budowę tetraedryczną CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ i innych cząsteczek zgodnie z teorią stereochemiczną; piramidalną NH_3 , PH_3 ; oktaedryczną SF_6 ; sześcienną OsF_8 . Metodą elektronograficzną stwierdzono, że cząsteczki benzenu, sześciometylobenzenu i podobnych związków stanowią płaskie

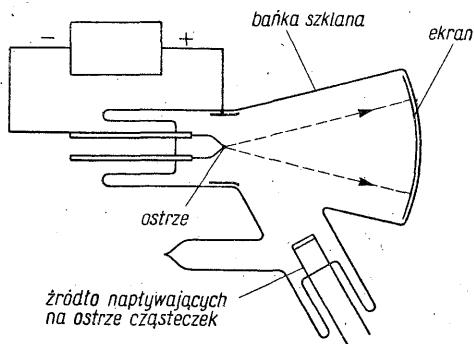
pierścienie sześciocłonowe. Wyniki te potwierdzają dane uzyskane dawniej w badaniach własności chemicznych, widm optycznych, momentów dipolowych i innych fizycznych własności związków organicznych.

Neutronografia. Metoda ta, oparta na dyfrakcji neutronów, narodziła się dopiero w ostatnich czasach i jeszcze nie znalazła poważniejszego zastosowania do badania substancji organicznych. Aparatura składa się z dostatecznie silnego źródła neutronów, którym może być reaktor jądrowy (stos atomowy), i spektrometru neutronowego. Różnice w mechanizmie rozpraszania neutronów, elektronów i promieni rentgenowskich przez oddzielne atomy pozwalają przypuszczać, że metoda neutronograficzna może się okazać pożyteczna właśnie w tych przypadkach, gdy zawodzi metoda rentgenograficzna i elektronograficzna. W szczególności analiza neutronograficzna pozwoli bezpośrednio ustalać położenie atomów wodoru. Należy więc sądzić, że metoda ta przyniesie dużą korzyść w tych przypadkach, gdy w celu poznania budowy związków organicznych trzeba mieć dokładne informacje o położeniu atomów wodoru.

Obserwowanie pojedynczych cząsteczek za pomocą mikroprojektora elektronowego. Mikroskopia elektronowa dawno już interesuje się zagadnieniem bezpośredniej obserwacji cząsteczek i ustalania ich kształtu, jednak dotychczasowa zdolność rozdzielcza mikroskopów elektronowych pozwala w najlepszym razie zauważyć oddzielne wielkie cząsteczki organiczne, złożone z tysięcy atomów, lecz nie daje możliwości wnioskowania o ich kształcie.

Za pomocą tzw. mikroprojektora elektronowego, czyli mikroskopu elektronowego z zimną emisją, umożliwiającego bezpośrednie otrzymywanie milionkrotnego, i większego, powiększenia obiektu, udało się po raz pierwszy „obejrzeć” pojedyncze cząsteczki.

Mikroprojektor elektronowy w najprostszej postaci (rys. 7) jest to zatopiona bańka szklana, z której wypompowano powietrze (do ciśn. 10^{-8} mmHg). Wewnątrz bańki znajduje się ostrze metalowe (wolframowe, molibdenowe) o bardzo małym promieniu krzywizny*, stanowiące katodę, i elektroda pomocnicza. Ścianka naczynia pokryta substancją fluorydującą stanowi ekran. Gdy gradient pola elektrycznego w pobliżu ostrza osiąga wartość rzędu 10^7 V/cm, metal zaczyna wyrzucać elektrony, wyla-



Rys. 7. Schemat mikroprojektora elektronowego

* Promień krzywizny ostrza wolframowego, otrzymanego przez elektrolityczne trawienie prądem zmiennym w rozcieńczonym roztworze alkalicznym, a następnie bombardowanie jonami, wynosił w pewnych próbach 180 Å, a nawet 110 Å. Końca takiego ostrza nie można dostrzec przez mikroskop elektronowy.

tujące praktycznie z jednego punktu i bombardujące ekran. Jeżeli na drodze elektronów znajduje się przeszkoda, na ekranie zjawia się jej cieniowy obraz; największe powiększenie osiąga się wówczas, gdy obiekt umieszczony jest na powierzchni ostrza.

W 1950 r. udało się przy użyciu mikroprojektorów elektronowego otrzymać obraz cieniowy cząsteczki ftalocyjaniny miedzi; charakter tego obrazu potwierdza prawdziwość poglądu na budowę przypisywaną cząsteczce ftalocyjaniny miedzi na podstawie badania jej własności chemicznych i fizycznych.

Opisana metoda ma olbrzymie znaczenie, jednakże rozwój jej wymaga pokonania bardzo wielkich trudności doświadczalnych.

Spektroskopia*. Do badania budowy substancji organicznych szeroko stosuje się obecnie podczerwone, widzialne i nadfioletowe widma absorpcyjne. Widma podczerwone związane są z ruchem obrotowym cząsteczek i ruchem drgającym atomów (ściślej mówiąc — jąder atomowych), widzialne zaś i nadfioletowe zawdzięczają swe powstanie elektronom.

Widma cząsteczkowe mają znacznie bardziej skomplikowaną strukturę niż widma atomowe. Jest to spowodowane faktem, że powstawanie widm cząsteczkowych jest wynikiem nie tylko ruchów elektronów, lecz również jąder. Jądra atomów w cząsteczce mogą wykonywać dwa rodzaje ruchów: ruch obrotowy wokół środka ciężkości cząsteczki i ruch drgający dokoła pewnych położeń równowagi. Oba rodzaje ruchów są skwantowane, co m. in. przejawia się w nieciągłej strukturze widm cząsteczkowych.

Widma cząsteczkowe można podzielić na trzy klasy: *widma rotacyjne*, związane z obrotem cząsteczki, *widma oscylacyjne*, związane z drganiem jąder, i *widma elektronowe*, związane z ruchem elektronów (przejścia elektronowe). Widma dwóch pierwszych rodzajów leżą w podczerwieni.

Badanie widm atomowych dostarczyło wielu cennych informacji, które posłużyły do stworzenia teorii atomu, natomiast widma cząsteczkowe odgrywają ważną rolę w badaniu budowy cząsteczek. Za pomocą badań spektroskopowych można znaleźć odległości międzyatomowe w cząsteczkach, częstości własne drgań jąder itd. Dane te wraz z wynikami analizy rentgenograficznej i elektronograficznej oraz momentami dipolowymi umożliwiają podanie dokładnego i poprawnego obrazu budowy cząsteczek. Metodami spektroskopowymi można też wyznaczyć energię dysocjacji cząsteczek.

Widmowa analiza cząsteczkowa pozwala identyfikować związki chemiczne i mierzyć ich stężenie.

Ponieważ poszczególnym grupom (np. OH, NH₂, NO₂, CO, C₆H₅ itd.), a także poszczególnym wiązaniom wewnątrz cząsteczki (np. C=C, C≡C, C=O, C—H itd.) odpowiadają charakterystyczne częstości w widmach podczerwonych (mało zmieniające się przy przejściu od jednego związku

* Teoria i metodyka badań spektroskopowych szczegółowo opisana jest w podręcznikach i monografiach z zakresu chemii fizycznej.

do drugiego), zatem na podstawie widm podczerwonych można wnioskować o obecności w cząsteczce tych lub innych grup czy wiązań.

Zjawisko Ramana. Podczas naświetlania gazu, cieczy lub ciała stałego dostatecznie silnym światłem o widmie liniowym, obok linii odpowiadających samemu źródłu światła obserwuje się w widmie światła rozproszonego nowe linie, przesunięte względem pierwszych. Zjawisko to, odkryte w 1928 r. jednocześnie przez **Mandelsztam** i **Landsberga** w ZSRR oraz **Ramana** w Indiach, nosi nazwę *złożonego rozproszenia światła* lub *zjawiska Ramana*.

Przyczyna tego zjawiska jest następująca. Podczas oświetlania substancji światłem monochromatycznym o kwantach $h\nu_0$ kwanty te są pochłaniane przez cząsteczki (zużywane są na wzbudzenie elektronów), w wyniku czego same cząsteczki stają się źródłem światła rozproszonego o tej samej częstotliwości (rozproszenie klasyczne). Część energii padającego kwantu $h\nu_0$ może jednak zużyć się na wzbudzenie drgań o częstotliwości ω (drgania własne) wewnątrz cząsteczki; wtedy w świetle rozproszonym zjawiają się kwanty zmniejszone: $h\nu_0 - h\omega$. Jeżeli kwant $h\nu_0$ pochłonięła cząsteczka już wzbudzona, to energia tego wzbudzenia może powiększyć energię kwantu światła padającego i wskutek tego cząsteczka wypromieniowuje również kwanty $h\nu_0 + h\omega$. W wyniku tego zjawiska w widmie światła rozproszonego zjawiają się, obok głównych linii o częstotliwości ν_0 , symetrycznie umieszczone po obu jej stronach linie ramanowskie o częstotliwościach $\nu_0 \pm \omega$, przy czym odległości ich od linii głównej światła padającego ν_0 nie zależą od ν_0 i odpowiadają częstotnościom własnym (szczegóły na str. 661).

Obok linii odpowiadających częstotnościom oscylacyjnym w widmie ramanowskim obserwuje się również linie odpowiadające rotacyjnym kwantom cząsteczek. W ten sposób dzięki zjawisku Ramana badanie struktury poziomów rotacyjnych cząsteczki przenosi się z trudno dostępnej do badania dalekiej podczerwieni do łatwo dającego się fotografować obszaru widma.

Badania zjawiska Ramana wykazały, że wielu wiązaniom odpowiada charakterystyczna częstotść drgań, jedynie nieznacznie zmieniająca się przy przejściu od jednego związku do drugiego, np.:

C—H (alifat.)	2800—2900 cm^{-1}	C≡C	2100—2200 cm^{-1}
C—H (aromat.)	3000—3050	C=O	1650—1800
C=C	1620—1690	C≡N	2200—2300

Częstotści ramanowskie są więc ważnym kryterium przy ustalaniu budowy cząsteczek. W ostatnich czasach metoda ta znalazła zastosowanie do jakościowej i ilościowej analizy mieszanin węglowodorów, w szczególności produktów naftowych (**Kazański**, **Landsberg**), gdzie inne metody nie dają zadowalających wyników.

Metoda parachory. Metodę parachory stosuje się do badania budowy cząsteczek substancji ciekłych.

Parachorą nazywamy niezależny od temperatury stały współczynnik P we wzorze empirycznym

$$\sqrt[4]{\sigma} = \frac{P(d - \delta)}{M},$$

w którym

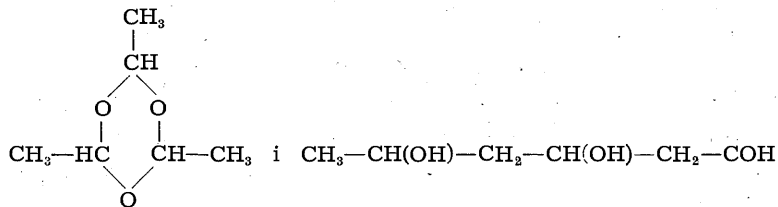
- σ — napięcie powierzchniowe czystej cieczy,
- d — gęstość cieczy,
- δ — gęstość pary,
- M — ciężar cząsteczkowy.

Parachora jest stałą addytywną, stanowiącą sumę składników charakteryzujących poszczególne atomy i grupy atomów (rodniki) w cząsteczce, a także różne osobliwości struktury cząsteczki.

Z parachor elementów strukturalnych można skorzystać do obliczenia parachory badanego związku chemicznego (szczegóły na str. 483).

Porównując obliczoną wartość parachory z wartością uzyskaną z pomiarów można sprawdzić, czy wzór strukturalny przypisywany danemu związkowi jest poprawny.

Metoda parachory wykazuje np., że spośród dwóch możliwych wzorów paraldehydu



prawdziwy jest pierwszy. Wartość parachory obliczona według pierwszego wzoru wynosi 300,8, według drugiego zaś — 308,2. Parachora wyznaczona doświadczalnie równa się 298,7, a więc praktycznie pokrywa się z wartością obliczoną dla związku cyklicznego.

Metoda magnetochemiczna. Magnetochemiczna lub magnetometryczna metoda badania budowy cząsteczek ma charakter zbliżony do charakteru metody parachory i metody refraktometrycznej.

Metoda ta opiera się na tym, że *podatność magnetyczna** cząsteczki χ_M równa się w przybliżeniu sumie atomowych podatności magnetycznych χ_A , podobnie jak refrakcja molowa równa się sumie refrakcji atomowych.

* Podatność magnetyczną określamy jako stosunek polaryzacji magnetycznej (namagnesowania) substancji do natężenia przyłożonego pola magnetycznego.

W drugim przybliżeniu do sumy podatności atomowych dodaje się pewien składnik „konstytucyjny” — poprawkę λ , uwzględniającą osobliwości budowy danej cząsteczki (obecność wiązań wielokrotnych itp.).

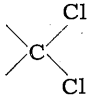
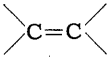
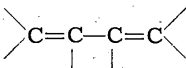
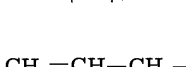
Podatność magnetyczna cząsteczki wyraża się wzorem

$$\chi_M = \Sigma \chi_A + \lambda.$$

Niżej podano wartości podatności atomowych niektórych atomów (znak minus wskazuje na diamagnetyzm, znak plus — na paramagnetyzm):

	$\chi_A \cdot 10^6$		$\chi_A \cdot 10^6$
Wodór	-2,93	Tlen	
Węgiel	-6,00	związany z atomem węgla	+1,73
Azot		w grupie karboksylowej	-3,36
w łańcuchach otwartych	-5,57	Siarka	-15,0
w pierścieniach	-4,61	Fluor	-11,5
w monoamidach	-1,54	Chlor	-20,1
w dwuamidach i imidach	-2,11	Brom	-30,6
Fosfor	-26,3	Jod	-45

Poprawka λ dla niektórych prostych typów wiązań i ugrupowań ma następujące wartości:

	$\lambda \cdot 10^6$		$\lambda \cdot 10^6$
Ctrzechlorzęd.	-1,29		+3,1
Cczwartorzęd.	-1,54		+4,1
C _I *	-0,24		+4,1
C _{II} *	-3,1		+1,4
C _{III} *	-4,0		+1,8
	+5,5		+1,7
	+10,6		
	+4,5		
CH ₂ =CH-CH ₂ -			

Obliczanie cząsteczkowych podatności magnetycznych można zilustrować na przykładzie normalnego heksanu i chlorku benzoilu.

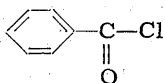
W cząsteczce normalnego heksanu jest 6 atomów węgla i 14 atomów wodoru, przy czym wszystkie wiązania są pojedyncze, a dla nich $\lambda = 0$. A więc

$$\chi_M = 6\chi_O + 14\chi_H = -(6 \cdot 6,00 + 14 \cdot 2,93) \cdot 10^{-6} = -77,0 \cdot 10^{-6}.$$

Doświadczenie daje wartość $-77,1 \cdot 10^{-6}$.

* C_I oznacza atom węgla w związku aromatycznym należący do jednego pierścienia, C_{II} i C_{III} — odpowiednio atomy wchodzące jednocześnie w skład dwóch i trzech pierścieni.

W przypadku chlorku benzoilu C_7H_5OCl , o budowie



podatność magnetyczna wynosi

$$\chi_M = 7\chi_C + 5\chi_H + \chi_O + \chi_{Cl} + \lambda_{C_I} + \lambda_{C_{trzeciorder}} = -(7 \cdot 6,00 + 5 \cdot 2,93 - 1,73 + 20,1 + 6 \cdot 0,24 + 1,29) \cdot 10^{-6} = -77,8 \cdot 10^{-6}.$$

Doświadczalnie otrzymano $-77,9 \cdot 10^{-6}$.

Pomiary magnetometryczne mogą mieć poważne znaczenie przy ustalaniu budowy związków organicznych.

Należy zaznaczyć, że badanie własności magnetycznych odgrywa doniosłą rolę w chemii wolnych rodników; obecność w nich wolnych elektronów niesparowanych warunkuje występowanie trwałego momentu magnetycznego, wskutek czego wolne rodniki są paramagnetyczne. Paramagnetyzm jest więc własnością fizyczną świadczącą bezspornie, iż związek organiczny jest wolnym rodnikiem.

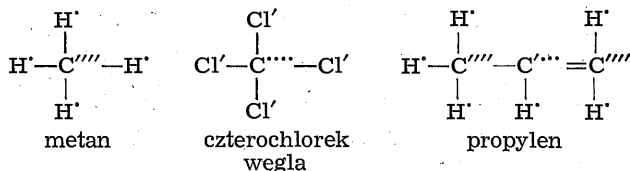
KONCEPCJE ELEKTRONOWE W CHEMII ORGANICZNEJ

Odkrycie elektronów, stwierdzenie, że wchodzi one w skład każdego atomu, oraz narodziny teorii Bohra (1913), wyjaśniającej budowę atomu, sprzyjały — dzięki wprowadzeniu koncepcji elektronowych do chemii organicznej — dalszemu rozwojowi teorii budowy cząsteczek Butlerowa. Jedną z pierwszych hipotez elektronowych w chemii organicznej wysunął w Rosji Berkenheim (1914—1916). Podstawą jego poglądów była koncepcja elektrostatyczna. Według hipotezy Berkenheima węgiel spełnia różne funkcje, będąc elektrododatnim w stosunku do takich pierwiastków, jak chlor, elektroujemnym zaś względem takich pierwiastków, jak wodór. Te różne funkcje atom węgla może jednocześnie pełnić w stosunku do różnych atomów, z którymi jest związany. Według teorii Berkenheima wiązanie chemiczne realizowane jest przez jeden elektron. W związkach nieorganicznych elektron ten może całkowicie przejść z jednego atomu do drugiego, atomy zaś tworzą cząsteczkę tylko dzięki działaniu sił elektrostatycznych. W cząsteczkach organicznych elektron wartościowości nie przechodzi całkowicie z jednego atomu do drugiego, lecz tylko przesuwają się w kierunku jednego z nich, np. od atomu węgla do atomu chloru, od atomu wodoru do atomu węgla itp.*

* Według obecnej terminologii elektron wartościowości przesuwają się ku atomowi bardziej elektroujemnemu.

„Wiemy już — pisał Berkenheim* — że elektrony ze swego normalnego położenia w atomie elektroobojętym są tylko przesunięte do punktu zetknięcia jego z innym, reagującym z nim atomem, w ten sposób, że pole elektryczne atomu wkracza obecnie do tego obcego atomu, nie opuszczając jednak przy tym macierzystego atomu”.

Wzorom związków organicznych Berkenheim nadawał następujące postać**:

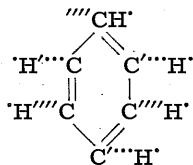


Wzorom związków organicznych Berkenheim nadawał następującą w czterochloroku węgla zaś — dodatnią. W propylenie centralny atom węgla ujawnia wartościowość mieszaną, mając wypadkowy ładunek dodatni.

Berkenheim sądził, że dowolna reakcja chemiczna przebiega przez stadium uprzedniej dysocjacji cząsteczki na jony.

Hipoteza elektronowa Berkenheima potrafiła objaśnić szereg znanych już faktów i prawidłowości chemii organicznej, gdyż opierała się na słusznym uwzględnieniu elektroujemności atomów wchodzących w skład cząsteczki, na uwzględnieniu polarności poszczególnych wiązań. Biorąc jednak pod uwagę tylko siły elektrostatyczne nie mogła mieć ogólnego znaczenia dla chemii organicznej; próby zastosowania jej do różnych klas związków organicznych skończyły się niepowodzeniem.

Benzenowi np. Berkenheim przypisywał wzór o zmiennej na przemian polarności



Tymczasem obecnie badania spektroskopowe wykazały, że cząsteczka benzenu ma środek symetrii i sześciokrotną oś symetrii, co zdecydowanie przeczy możliwości występowania tu na przemian różnych polarności. Hipoteza ta nie mogła również poprawnie wytłumaczyć budowy naftalenu i wielu innych związków organicznych.

* A. M. Беркенгейм, Основы электронной химии органических соединений (wykłady wygłoszone w 1916 r.).

** Dodatnie ładunki atomów oznaczono tu kropkami, ujemne — znakami (').

Niedostateczna znajomość charakteru wiązań chemicznych i natury wartościowości wycisnęła piętno i na innych elektronowych teoriach i hipotezach z początku bieżącego stulecia (Frey, Falk i Nelson, Vorländer). Hipotezy te, bardzo jedna do drugiej podobne, nie mogły być podstawą elektronowej interpretacji szerokiego kręgu zjawisk chemii organicznej. Przyczyną jest to, że autorzy tych hipotez rozszerzali pojęcie elektrostatycznych wiązań *heteropolarnych* (występujących w większości związków nieorganicznych) również na takie symetryczne cząsteczki dwuatomowe, jak cząsteczki wodoru (przedstawiając je w postaci H^+H^-), a także na cząsteczki węglowodorów i innych substancji organicznych, w których nigdy nie stwierdzono dysocjacji elektrolitycznej, tj. na wiązania, które uzyskały nazwę *homeopolarnych*.

Aby wyjaśnić za pomocą sił elektrostatycznych własności związków o wiązaniach homeopolarnych, autorzy tych hipotez zmuszeni byli uciekać się do szeregu dodatkowych koncepcji hipotetycznych. Liczba takich koncepcji, niezbędnych do wytłumaczenia różnych faktów za pomocą tych hipotez, nie znajdowała usprawiedliwienia w czysto jakościowych wnioskach z nich wysnutych. Było to raczej przetłumaczenie znanych już reguł empirycznych chemii strukturalnej na język wyobrażeń elektronowych niż hipoteza, która powinna prowadzić do nowych odkryć.

Koncepcja Berkenheima o jednoczesnym występowaniu tych samych elektronów w powłokach elektronowych dwóch sąsiednich atomów stała się podstawą tzw. *teorii oktetów*, czyli teorii par elektronowych, powstałej w wyniku prac Kossela, a następnie Lewisa i Langmuira. Podstawowa zasada tej teorii głosi, że wiązanie (pojedyncze) między atomami powstaje zawsze nie kosztem jednego elektronu wartościowości, lecz dwóch, które w wyniku tego stają się wspólne dla obu atomów. Gdy elektrony będziemy symbolizowali kropkami, wzór cząsteczki wodoru

H
będzie miał postać H:H, wzór chlorowodoru H:Cl:, wzór metanu H:C:H.
H

Jak już widać z tych wzorów, zakłada się, że i w tym przypadku atomy pierwiastków elektroujemnych są, podobnie jak atomy gazów szlachetnych, otoczone warstwą złożoną z ośmiu elektronów*, zwaną *oktetem*, skąd nazwa całej teorii. Najbardziej jednak charakterystyczną zasadą tej teorii jest, jak już wspomnieliśmy, założenie, że wiązanie chemiczne (pojedyncze) jest realizowane przez parę elektronów. W związku z tym zapro-

* Zapełniona powłoka elektronowa atomu wodoru składa się tylko z dwóch elektronów.

ponowano przedstawiać wiązanie pojedyncze nie kreską, lecz dwiema kropkami.

Według teorii oktetów atomy w cząsteczce najsilniej związane są wiązaniami homeopolarnymi (str. 101). W pewnych przypadkach wpływy zewnętrzne mogą tak dalece osłabić wiązanie między parą atomów, że atomy oddzielają się, zachowując jednak oktety elektronowe; powstają wtedy rzeczywiste jony, np. H^+ i $:\ddot{Cl}:^{(-)}$. Możliwe jest również takie tylko osłabienie wiązania, że następuje częściowa polaryzacja cząsteczki, nie prowadząca jeszcze do wytworzenia jonów, i w ten sposób powstają *wiązania spolaryzowane*, mające moment dipolowy.

Teoria oktetów stanowiła poważny postęp w wyjaśnianiu natury wiązania chemicznego. Wskazała ona na różnicę między wiązaniem jonowym a homeopolarnym, czyli *atomowym* lub *kowalencyjnym*, dokładniej scharakteryzowała wartościowość niektórych pierwiastków w ich związkach, zwłaszcza azotu, tlenu i siarki w solach oniwowych, wprowadziła pojęcie wiązań koordynacyjnych i nieuwpólnionych, czyli wolnych, par elektronowych. Wszystko to pozwoliło lepiej powiązać budowę chemiczną związków organicznych z ich reaktywnością i z ich własnościami fizycznymi. Badanie fizycznych własności substancji organicznych, prowadzone od trzeciego dziesięciolecia naszego wieku nowymi metodami opisanymi już poprzednio, pozwoliło dać ilościową charakterystykę wiązań chemicznych, a więc wyznaczyć ich długość, energię, polarność, skierowanie w przestrzeni itd.

Słabą stroną teorii oktetów było to, że pozostawała ona w pewnym stopniu w sprzeczności z panującymi wówczas poglądami na budowę atomu. Według tych poglądów elektrony atomu nie zajmują jakiegoś określonego miejsca w przestrzeni, lecz krążą wokół jądra z olbrzymimi prędkościami. Było więc niezrozumiałe, jak para elektronów może tworzyć trwałe, dokładnie skierowane wiązanie między dwoma atomami.

Sprzeczność tę usunęła kwantowa teoria wiązań chemicznych, która, wychodząc z podstawowych założeń teorii elektronowej, pozwoliła wytłumaczyć na przykładzie cząsteczki wodoru (1927 r.) powstawanie wiązania atomowego i obliczyć energię tworzenia się tej cząsteczki. Następnie udało się przeprowadzić obliczenia również dla pewnych innych prostych cząsteczek.

Poglądowe przedstawienie wyników obliczeń mechaniki kwantowej jest bardzo trudne, gdyż kwantowe własności elektronów nie znajdują analogii w fizyce klasycznej.

Można jednak pokusić się o podanie następującego, przybliżonego schematu powstawania wiązania atomowego w przypadku cząsteczki wodoru. W wyniku wzajemnego oddziaływania elektronów i jąder rozkład gęstości chmury elektronowej, odpowiadającej układowi elektronów dwóch atomów wodoru, zmienia się wraz ze

zmniejszeniem się odległości między jądrami. Charakter tej zmiany zależy od kwantowych własności elektronów, zwłaszcza od własności, znajdujących odzwierciedlenie w zasadzie Pauliego (str. 112). W przypadku antyrównoległych spinów elektronowych gęstość elektronowa w przestrzeni między jądrami staje się większa od sumy odpowiednich gęstości elektronowych dwóch izolowanych atomów. Oznacza to, że atomy się przyciągają i powstaje wiązanie chemiczne. W przypadku spinów równoległych gęstość elektronowa w przestrzeni międzyjądrowej dwóch atomów zmniejsza się, energia układu przy zbliżaniu atomów wzrasta, tzn. atomy odpychają się wzajemnie, a więc nie powstaje między nimi wiązanie.

W naszych czasach powstała cała gałąź nauki — *chemia kwantowa* — zajmująca się zastosowaniem metod mechaniki kwantowej do zagadnień chemii. Zasadniczo błędny jest jednak pogląd, że wszelkie problemy budowy cząsteczek i reaktywności związków organicznych można sprowadzić do zadań mechaniki kwantowej. Mechanika kwantowa bada prawa ruchu elektronów i jąder, tj. prawa formy ruchu niższej niż forma ruchu, który bada chemia (ruch atomów i cząsteczek), a wyższej formy ruchu nigdy nie można sprowadzić do niższej.

Nawet w przypadku bardzo prostych cząsteczek nie można samymi metodami mechaniki kwantowej badać takich zagadnień, jak reaktywność substancyj, mechanizm i kinetyka ich przemian.

A zatem, nauki o chemicznej formie ruchu, tj. chemii w ogóle, a chemii organicznej w szczególności, nie można sprowadzić do mechaniki kwantowej. Podstawą badania chemicznej formy ruchu materii są chemiczne metody badania, a czołowa rola w rozwoju chemii przypada w udziale teorii budowy chemicznej.

Typy wiązań chemicznych

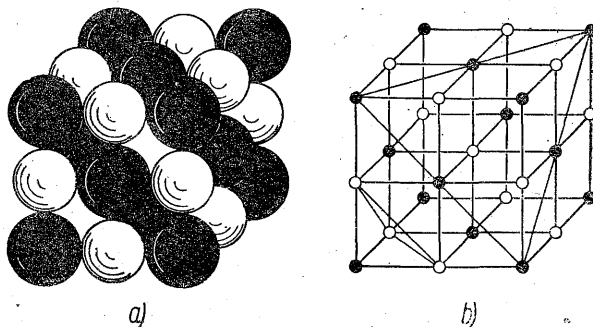
Istnieje duża różnorodność wiązań chemicznych różniących się tymi lub innymi cechami. Wszystkie wiązania można zakwalifikować do kilku typów w zależności od ich budowy elektronowej. Niżej podajemy przyjętą obecnie klasyfikację wiązań chemicznych.

Wiązanie heteropolarne (elektrowalencyjne). Jeżeli między dwoma atomami lub między dwiema grupami atomów występuje oddziaływanie elektrostatyczne, polegające na silnym przyciąganiu i wytworzeniu wiązania chemicznego, to wiązanie takie nazywamy *heteropolarnym* lub *elektrowalencyjnym*.

Najważniejsze ze wszystkich wiązań tego typu jest *wiązanie jonowe*, uwarunkowane przez elektrostatyczne przyciąganie ładunków elektrycznych przeciwnie naładowanych jonów. Atomy metali np. łatwo tracą swoje zewnętrzne elektrony, atomy zaś niemetalu, przeciwnie, dążą do przyłączenia dodatkowych elektronów. W ten sposób mogą powstać trwałe kationy i aniony, które w zasadzie zachowują swą budowę elektronową przy zbli-

zeniu jeden do drugiego i przy utworzeniu cząsteczki lub kryształu. W kryształach halogenków metali alkalicznych nie ma oddzielnych cząsteczek MeX . Kryształy składają się z kationów metalu i anionów chlorowca. Sieć krystaliczna większości halogenków zbudowana jest tak, jak przedstawiono na rysunku 8 dla chlorku sodowego.

Między każdym z jonów i sześcioma jonami przeciwnego znaku, tworzącymi oktaedr wokół danego jonu, istnieje silne przyciąganie wzajemne*. Innymi słowy, każdy jon tworzy wiązania jonowe z sześcioma swymi sąsiadami. Wiązania te łączą wszystkie jony w kryształ w jedną olbrzymią cząsteczkę. W takich kryształach liczba koordynacyjna jonów wynosi 6, przy czym przez liczbę koordynacyjną rozumiemy liczbę najbliższych sąsiadów.



Rys. 8. Sieć krystaliczna chlorku sodowego:

a — model sieci jonowej z jonami przedstawionymi w postaci stycznych kul, b — położenia środków jonów

W chlorku, bromku i jodku ceszowym sieć krystaliczna ma inną budowę: wszystkie jony w wierzchołkach sześcianu są jednakowe, jony zaś przeciwnego znaku tworzą podobny układ sześcianów, których wierzchołki znajdują się w środkach sześcianów pierwszego układu. W tym przypadku liczba koordynacyjna wynosi 8.

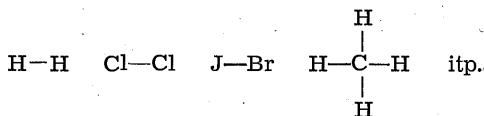
Cząsteczki zbudowane jonowo przedstawia się zwykle w sposób następujący: Na^+Cl^- , K^+Br^- , Cs^+Cl^- lub $\text{Na}\cdot\text{Cl}'$, $\text{K}\cdot\text{Br}'$ itp.

Wiązania heteropolarne mogą też być uwarunkowane przyciąganiem między jonem i cząsteczką mającą trwały lub wzbudzony dipol, a także — wzajemnym przyciąganiem trwałych dipoli dwóch cząsteczek. Niektóre z takich wiązań szczegółowo rozpatrzemy w dalszym ciągu.

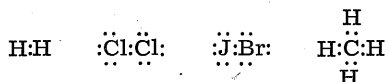
Wiązanie homeopolarne (kowalencyjne). Podczas łączenia się ze sobą dwóch atomów jednakowych lub mających zbliżoną wartość powinowactwa elektronowego powstaje między nimi wiązanie *homeopolarne*, czyli *kowalencyjne*, zwane też często *atomowym*.

* Zrozumiałe, że między jonami jednoimiennymi, chociaż nie znajdują się obok siebie, działają siły odpychania.

Wiązanie kowalencyjne między dwoma atomami w związkach chemicznych:



realizowane jest przez wspólną parę elektronów (elektrony przedstawia się zwykle kropkami)



Wiązania kowalencyjne odróżniamy od jonowych na podstawie kilku kryteriów. Ważnym kryterium jest polarność wiązania, tzn. występowanie trwałego momentu dipolowego.

Moment dipolowy wiązań homeopolarnych w większości przypadków nie przekracza 1,6 D, a dla wiązań homeopolarnych między jednakowymi atomami jest bliski lub równy zeru. Wiązanie jonowe, przeciwnie, odznacza się dużą polarnością. W skrajnym przypadku wypadkowe ładunki — dodatni i ujemny — skupione są w środkach odpowiednich jonów i znajdują się w stosunkowo dużej odległości jeden od drugiego. Moment dipolowy wiązania jonowego wynosi na ogół 9—12 D, gdyż ładunek elektronu równa się $4,8 \cdot 10^{-10}$ j. ES, długość zaś wiązania jonowego wynosi 2—3 Å. Dane doświadczalne potwierdzają to obliczenie (dla KCl — 8 D, dla KBr — 9,07 D, dla CsJ — 10,2 D).

Jedną z najbardziej charakterystycznych i ważnych własności wiązania kowalencyjnego, w odróżnieniu od wiązania jonowego, jest jego niezmiennie skierowanie przestrzenne*. Na przykład w kowalencyjnie zbudowanych cząsteczkach symetrycznych CH_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ kąt między kierunkami wiązań wynosi $109^\circ 28'$.

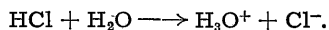
* W kryształach zbudowanych jonowo wiązania między różnoimiennymi jonami również mają ściśle określone skierowanie. Często jednak zastąpienie jednego z jonów sieci krystalicznej jakimś innym zmienia skierowanie przestrzenne wiązań (wskutek zmiany liczby koordynacyjnej). Przy przejściu np. od CsF do CsCl sieć krystaliczna *ośmiościenna* — mająca ośmiościan jako wielościan koordynacyjny, liczbę koordynacyjną równą 6 i wiązania skierowane ku narożom ośmiościanu — przekształca się w sieć *sześcienną* — mającą liczbę koordynacyjną 8, sześciścian jako wielościan koordynacyjny i wiązania skierowane ku narożom sześcianu.

[W sieci ośmiościennych jony Cs^+ leżą na narożach i na środkach ścian celki, a jony Cl^- — na środkach krawędzi i w środku przestrzennym. W sieci sześciennych jony Cs^+ zajmują naroża celki, a jony Cl^- — środek przestrzenny (przyp. tłum.).]. Co więcej, skierowanie przestrzenne wiązań jonowych w danym związku może zmieniać się w zależności od warunków krystalizacji substancji. CsCl np. krystalizuje zwykle w sieci sześciennej, w temperaturze zaś powyżej 460° krystalizuje w sieci ośmiościennych. Ośmiościenna sieć krystaliczna RbCl, RbBr i RbJ pod ciśnieniem 500 kg/cm^2 przekształca się w sześcienną.

Wiązania kowalencyjne tlenu, siarki, azotu, fosforu, arsenu i pewnych innych pierwiastków również mają określone skierowanie w przestrzeni.

Związki heteropolarne mogą tworzyć *jonowe sieci krystaliczne*, których budowa zależy od rozmiarów jonów, wielkości sił odpychania i innych czynników. Charakterystyczne dla takich sieci jest to, że wiązania jonu z każdym z najbliższych sąsiadów są jednakowo silne. Związki homeopolarne tworzą w stanie stałym *cząsteczkowe sieci krystaliczne*, zbudowane z oddzielnych cząsteczek utrzymywanych w kryształach przez niewielkie siły van der Waalsa. Występowanie w węzłach sieci cząsteczek jako oddzielnych jednostek tłumaczy się charakterystyczną dla wiązań kowalencyjnych własnością wysycania, tzn. tym, że kowalencyjnie związane atomy jednej cząsteczki nie mogą już dodatkowo wiązać się z atomami innej cząsteczki*. Różnice w budowie sieci jonowych i cząsteczkowych znajdują odbicie w różnych własnościach fizycznych stałych związków jonowych i stałych związków kowalencyjnych. Na przykład energia sublimacji związków jonowych (przejście ze stanu stałego w gazowy) jest zazwyczaj duża; w przypadku soli typu NaCl wynosi 50 — 60 kcal/mol. Energia sublimacji krystalicznych związków kowalencyjnych wynosi zaledwie około 10 kcal/mol. Związki jonowe mają wysoką temperaturę topnienia, natomiast niezłożone związki kowalencyjne (H_2 , Cl_2 , CH_4 , SiH_4 , CF_4 , SiF_4) są w zwykłych warunkach gazowe.

Różnice między związkami jonowymi a kowalencyjnymi ujawniają się w pewnym stopniu również podczas rozpuszczania ich w wodzie. Roztwory wodne związków jonowych przewodzą prąd elektryczny wskutek obecności w takich roztworach wolnych (ściślej mówiąc — uwodnionych) jonów. Związki kowalencyjne często w ogóle nie rozpuszczają się w wodzie. W tych zaś przypadkach, gdy związki kowalencyjne rozpuszczają się w wodzie, ich roztwory nie zawierają jonów, a więc nie przewodzą prądu elektrycznego. Kryterium to należy jednak stosować ostrożnie. Cząsteczka np. chlorowodoru, zbudowana kowalencyjnie, rozpada się w wodzie na jony wskutek wielkiego powinowactwa wody do protonu (180 kcal/mol); następuje tu już nie zwykłe rozpuszczenie, lecz reakcja chemiczna



Jako kryterium kowalencyjności lub jonowości wiązania może również służyć jego energia.

Jeżeli przyjmiemy, że energia wiązania kowalencyjnego A—B równa się połowie sumy energii wiązań A—A i B—B

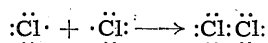
* Wyjątek stanowią cząsteczki substancji zdolnych do utworzenia wiązań wodorowych (str. 110). Sieci krystaliczne takich substancji zbudowane są z cząsteczek, które związane są nie tylko siłami van der Waalsa, ale i wiązaniami wodorowymi.

$$E_{AB} = \frac{1}{2} E_{AA} + \frac{1}{2} E_{BB},$$

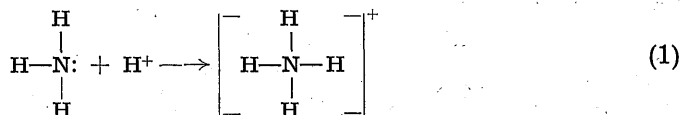
to dla kowalencyjnie zbudowanych związków otrzymamy dobrą zgodność obliczonej energii wiązania z uzyskaną doświadczalnie. Dla cząsteczek np. BrCl, JCl, JBr i NaK obliczona energia wiązań wynosi (w kcal) 51, 46, 40 i 14,5, wyznaczona zaś doświadczalnie równa się odpowiednio 52, 49, 42 i 14,5. Duża rozbieżność obliczonej w ten sposób energii ze znalezioną doświadczalnie wskazuje, że nie mamy tu do czynienia z wiązaniem kowalencyjnym, lecz jonowym. Dla cząsteczki np. NaCl energia obliczona wynosi 37 kcal, znaleziona zaś doświadczalnie równa się 98 kcal.

Przy zaliczaniu wiązań chemicznych do jonowych lub kowalencyjnych spotykamy — jak w każdej w ogóle klasyfikacji — wiele pośrednich form między wiązaniem jonowym a kowalencyjnym. Jednakże występowanie jakościowych różnic w budowie elektronowej wiązań typowo jonowych i typowo kowalencyjnych oraz pewne typowe różnice własności związków zbudowanych jonowo i kowalencyjnie uzasadniają słuszność takiej klasyfikacji.

Wiązanie koordynacyjne. Wiązanie kowalencyjne najczęściej powstaje przez uwspólnienie elektronów, które przedtem należały do dwóch różnych atomów, np.

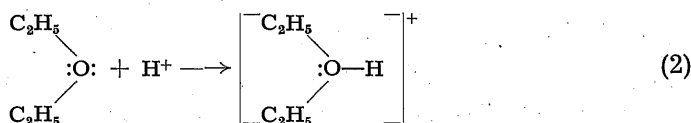


Możliwy jest jednak również inny mechanizm tworzenia się wiązania kowalencyjnego. Podczas np. przyłączania protonu do cząsteczki amoniaku powstaje jon amonowy, w którym nowoutworzone wiązanie N—H jest kowalencyjne i niczym nie różni się od trzech pozostałych, które występowały w cząsteczce wyjściowej. To czwarte wiązanie N—H mogło wytworzyć się tylko kosztem *wolnej* pary elektronowej atomu azotu w cząsteczce amoniaku

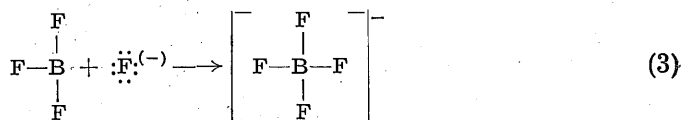


Nowopowstałe wiązanie kowalencyjne N—H różni się od pozostałych jedynie pochodzeniem.

W podobny sposób przez współdziałanie protonu z cząsteczką eteru kosztem wolnej pary elektronowej atomu tlenu powstaje wiązanie kowalencyjne O—H w jonie oksoniowym



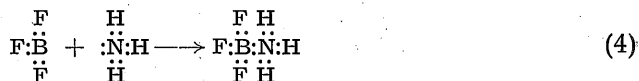
W reakcji cząsteczki fluorku boru z anionem fluorkowym tworzy się czwarte wiązanie kowalencyjne B—F w anionie BF_4^- kosztem wolnej pary elektronowej jonu fluoru



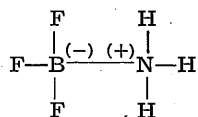
i tu nowopowstałe wiązanie kowalencyjne B—F niczym nie różni się od trzech pozostałych, podobnie jak identyczne są cztery wiązania w symetrycznie zbudowanym kationie amonowym.

Takie wiązanie kowalencyjne, które tworzy się kosztem pary elektronowej tylko jednej z reagujących cząstek (cząsteczki, anionu), nazywa się *wiązaniem koordynacyjnym*. Atom, lub jon, dostarczający swą parę elektronów na wytworzenie wiązania nazywa się *donorem* lub *donatorem* (atom azotu — w pierwszej reakcji, atom tlenu — w drugiej i anion fluoru — w trzeciej). Atom, lub jon, o niezapełnionej zewnętrznej warstwie elektronowej, przyłączający obcą parę elektronów, nazywa się *akceptorem* (proton w reakcji pierwszej i drugiej, atom boru — w trzeciej).

Wiązanie koordynacyjne może powstawać podczas łączenia się dwóch cząsteczek, np.*



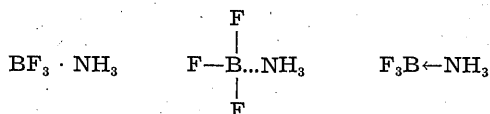
Ponieważ wiązanie tworzy się przez uwspólnienie pary elektronów, która poprzednio należała całkowicie do atomu azotu, z prostego rachunku arytmetycznego wynika, że atom azotu zyskuje ładunek dodatni, atom boru zaś — ładunek ujemny (tzw. ładunki formalne). Połączenie BF_3 z NH_3 można więc również przedstawić w sposób następujący:



Wiązanie koordynacyjne tworzące się podczas łączenia się dwóch wyżej wymienionych cząsteczek (w odróżnieniu od przypadku powstawania

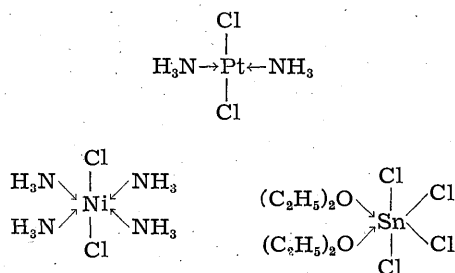
* W reakcji tej BF_3 , tak samo jak proton w reakcjach (1) i (2), tworzy nowe wiązanie kosztem pary elektronów reagującej z nim substancji. Takie reagenty (BF_3 , H^+) nazywają się *elektrofilowe* lub *elektronoakceptorowe* (rzadziej — kationoidowe). Amoniak w reakcjach (1) i (4), eter etylowy w reakcji (2) i anion fluoru w reakcji (3) tworzą nowe wiązanie kosztem swojej wolnej pary elektronowej. Takie reagenty nazywają się *nukleofilowe* lub *elektronodonorowe* (rzadziej — anionoidowe).

symetrycznych jonów NH_4^+ i BF_4^-) różni się nieco od innych wiązań kowalencyjnych, gdyż powstające cząsteczki nie mają całkowitej symetrii. Wiązanie to odznacza się np. podwyższoną wartością momentu dipolowego (2,4—3,5 D). Toteż przedstawia się je często innymi sposobami graficznymi niż pozostałe typy wiązań kowalencyjnych. Połączenie BF_3 z NH_3 można np. przedstawić jeszcze w sposób następujący:



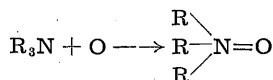
Ostatni sposób przedstawienia wskazuje mechanizm tworzenia się wiązania koordynacyjnego (dostarczenie przez atom azotu pary elektronów do wytworzenia wiązania).

Olbrzymią liczbę przykładów wiązania koordynacyjnego daje chemia związków zespolonych. Występuje ono np. w kompleksach:

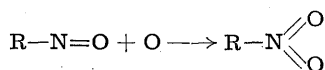


i wielu innych*.

Wiązanie semipolarne, inaczej półpolarne. W pewnych związkach występują wiązania chemiczne, koordynacyjne ze względu na swoje pochodzenie, lecz mające szczególną budowę elektronową. W celu wyjaśnienia tej budowy rozpatrzmy dwie reakcje chemiczne stosując najpierw zwykłe, nieelektronowe wzory budowy. Jedna z nich — to utlenienie trzeciorzędowej aminy nadtlenkiem wodoru na tlenek aminy

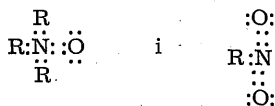


druga — utlenienie nitrozozwiązku na nitrozwiązek



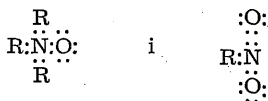
* Nie należy jednak sądzić, że w związkach zespolonych zawsze występują wiązania koordynacyjne. Liczne np. krystaliczne związki uwodnione powstają w wyniku przyciągania elektrostatycznego między centralnym kationem soli metalu a dipolem cząsteczki wody (wiązanie jonowo-dipolowe).

Jeżeli przedstawimy budowę elektronową otrzymanych związków, zastępując kreski wiązaniowe kropkami oznaczającymi elektrony, np.

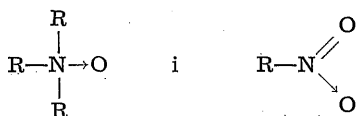


to łatwo zauważymy, że w każdym z tych związków atom azotu otoczony jest dziesięcioma elektronami, nie zaś ośmioma, a więc podane przez nas elektronowe wzory budowy i odpowiadające im wzory klasyczne są fałszywe z punktu widzenia teorii oktetów.

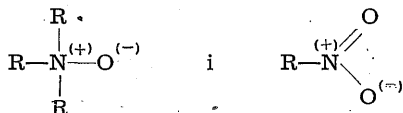
Aby spełniona była reguła oktetu, rozmieszczenie elektronów musi być odmienne, np.



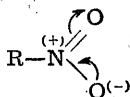
Policzenie elektronów wykazuje, że w tym przypadku w tlenku aminy azot jest naładowany dodatnio, tlen zaś — ujemnie; w nitrozwiązku azot naładowany jest dodatnio, jeden natomiast z atomów tlenu — ujemnie. Zazwyczaj podaje się następujący, skrócony zapis takich wzorów:



lub częściej



W przytoczonym wzorze nitrozwiązku wiązania azotu z tlenem nie są równocenne. W rzeczywistości natomiast, jak wykazują wyniki badań fizycznych, wiązania te są pod względem energetycznym zupełnie jednakowe, a więc para elektronów, wywołująca ładunek ujemny nie jest całkowicie skupiona przy jednym atomie tlenu, lecz nieco przesunięta ku atomowi azotu, z jednoczesnym przesunięciem jednej z par elektronowych (pary elektronowej π) wiązania podwójnego od atomu azotu ku drugiemu atomowi tlenu. Przesunięcia te ograniczone są warunkami, według których chmura elektronowa wokół każdego z trzech rozpatrywanych atomów musi mieć ładunek równy ładunkowi ośmiu elektronów, a ponadto oba wiązania N—O powinny być jednakowe pod względem gęstości elektronowej. Wszystkie te wymagania, stawiane elektronowej budowie grupy nitrowej, przedstawia się zazwyczaj w sposób następujący:



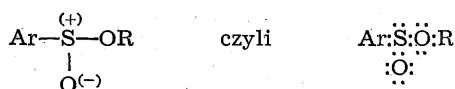
Zagięte strzałki, wskazujące kierunki przesunięć elektronów, poprawiają niesymetryczny wzór grupy nitrowej, który wyprowadziliśmy opierając się jedynie na regule oktetu.

Należy zaznaczyć, że tak zmodyfikowane wzory tlenków amin i nitrozwiązków stosuje się tylko podczas rozpatrywania struktury i reaktywności związanej z subtelnymi osobliwościami budowy tych substancji. We wszystkich pozostałych przypadkach, w celu uproszczenia, posługujemy się zwykłymi wzorami budowy, np. $R_3N=O$

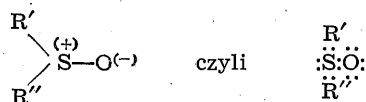
i $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ zdając sobie dokładnie sprawę z ich wad i zalet.

Takie wiązania, jak wiązanie azotu z tlenem w tlenkach amin lub nitrozwiązkach, będące ze względu na pochodzenie koordynacyjnymi i stanowiące jak gdyby kombinację wiązania kowalencyjnego z wiązaniem jonowym, nazywamy *wiązaniami półpolarnymi* lub *semipolarnymi**.

Inny przykład związków, w których występują wiązania semipolarne, stanowią estry kwasów sulfinowych:

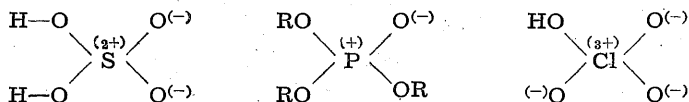


i sulfotlenki:



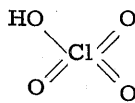
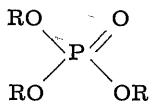
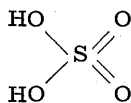
Estry kwasów sulfinowych i niesymetryczne sulfotlenki można rozszepić na antypody optyczne. Fakt ten pozostaje w całkowitej zgodzie z przypuszczeniem o występowaniu w tych związkach wiązań semipolarnych, gdyż w takim, i tylko takim przypadku atom siarki ma wolną parę elektronów, której chmura ma ściśle określone skierowanie w przestrzeni, i odgrywa rolę czwartego podstawnika, odmiennego od trzech pozostałych; warunkuje to, podobnie jak obecność węgla asymetrycznego, izomerię optyczną.

Nie rozstrzygnięto jeszcze dotąd definitywnie, czy w wyższych tlenkach i kwasach tlenowych siarki, fosforu i chlorowców występują wiązania semipolarne, np.



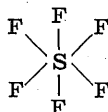
* Często terminy „wiązanie koordynacyjne” i „wiązanie semipolarne” uważa się w ogóle za synonimy. W dalszym ciągu książki znak $\rightarrow$ będzie oznaczał wiązanie semipolarne.

czy też zwykle wiązania podwójne*

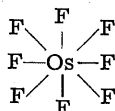


Przeciwko przypuszczeniu o występowaniu w takich cząsteczkach wiązań semipolarnych świadczą różne fakty, a mianowicie: długość odpowiednich wiązań zbliżona jest do długości zwykłych wiązań podwójnych, gdy tymczasem długość wiązań semipolarnych jest zbliżona do długości wiązań pojedynczych; momenty dipolowe rozpatrywanych związków są znacznie mniejsze od momentów dipolowych obliczonych przy założeniu, że występują tu wiązania semipolarne; wiązania siarki, fosforu i chloru z tlenem są w rozpatrywanych związkach trwalsze chemicznie niż typowe wiązania semipolarne.

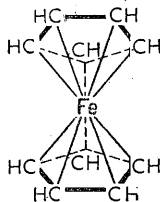
Przypuszczenie o występowaniu wiązań semipolarnych wynika z reguły oktetu. Prawdopodobnie jednak dla pierwiastków trzeciego okresu i dalszych w układzie okresowym reguła oktetu nie musi być spełniona. Na przykład siarka w związku SF_6 jest kowalencyjnie sześciowartościowa



Świadczy o tym wielka odporność SF_6 na działanie odczynników chemicznych (nie ulega hydrolizie podczas ogrzewania z silnymi alkalicami). Krzem we fluorokrzemianach typu Na_2SiF_6 jest kowalencyjnie sześciowartościowy, osm w osmiofluorku osmu jest kowalencyjnie ośmiowartościowy



W niedawno zsyntetyzowanym dwucyklopentadienyl żelazie (ferrocenie) wiązanie między żelazem a obiema resztami cyklopentadienu realizowane jest przez 18 elektronów (8 elektronów wartościowości żelaza i 10 elektronów atomów węgla).



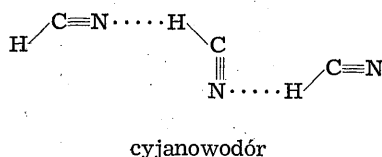
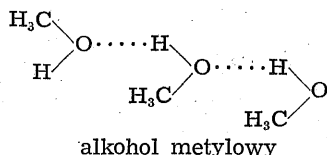
* Zrozumiałe, że druga para elektronów (elektrony p) każdego wiązania podwójnego między atomem centralnym i atomem tlenu jest znacznie przesunięta w stronę tego ostatniego. Pozostaje nie rozwiązane tylko następujące zagadnienie: czy ta para elektronów należy całkowicie do tlenu, czy też częściowo „obsługuje” również atom centralny (S, P lub Cl). Te alternatywy znajdują odbicie w dwóch typach przytoczonych wzorów.

Wiązanie wodorowe*. Prócz różnych wiązań heteropolarnych i homeopolarnych istnieje jeszcze jeden szczególny rodzaj wiązania, który w ostatnim dwudziestolecu coraz bardziej przyciąga uwagę chemików. Jest to tzw. *wiązanie wodorowe*. Okazało się, że atom wodoru może tworzyć wiązanie między dwoma atomami elektroujemnymi (F, O, N, rzadziej Cl i S**).

Początkowo przypuszczano, że w przypadku wiązania wodorowego atom wodoru tworzy dwa wiązania kowalencyjne, np. $(F:H:F)^-$. Interpretację tę musiano jednak szybko porzucić, gdyż, według zasady Pauliego, atom wodoru nie może mieć więcej niż jedną parę elektronów.

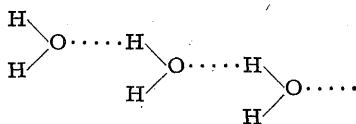
Wprawdzie natura wiązania wodorowego nie jest jeszcze obecnie całkowicie wyjaśniona, można już jednak podać pewien jego obraz.

Wiązanie wodorowe powstaje między atomami elektroujemnymi, z których przynajmniej jeden ma wolną parę elektronów, np.:



itp. (wiązanie wodorowe oznacza się linią kropkowaną).

Wiązanie wodorowe ma więc, jak się wydaje, charakter elektrostatyczny; tworzy się ono w wyniku przyciągania kowalencyjnie związanego protonu przez wolne elektrony atomu drugiej cząsteczki. Proton przy tym nie znajduje się pośrodku między atomami, które wiąże (nawet jeżeli są jednakowe), lecz bliżej atomu, z którym jest związany kowalencyjnie. W przypadku np. wody



jedna odległość O—H wynosi 0,99 Å, druga zaś równa się 1,76 Å.

Zagadnienie: czy atom wodoru znajduje się w ustalonym położeniu, czy wykonuje drgania między dwoma położeniami równowagi, nie jest jeszcze ogólnie wyjaśnione, choć badanie chinhydronu metodą znaczonych atomów świadczy o ustalonym położeniu atomu wodoru wiązania wodorowego w tym związku.

* Podstawy koncepcji wiązania wodorowego opracowali Ilinski i Biekietow w końcu ubiegłego stulecia.

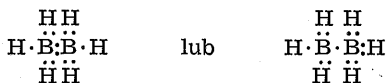
** Zagadnienie: czy atom wodoru związany z atomem węgla może tworzyć dodatkowe wiązanie z jakimś innym atomem, pozostaje nadal otwarte.

$$\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{H}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \end{array}$$

Wiązania wodorowe wywierają istotny wpływ na fizyczne własności związków. Wiązania wodorowe są mianowicie odpowiedzialne za asocjację wody i alkoholi, a więc i za ich anomalnie wysokie temperatury wrzenia w porównaniu z temperaturami wrzenia np. siarkowodoru i merkaptanów. Zdolność alkoholi, amin, kwasów karboksylowych, amidów do rozpuszczania się w wodzie uwarunkowana jest powstawaniem wiązań wodorowych z cząsteczkami wody.

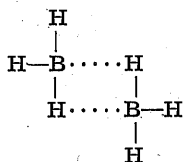
Wiązania wodorowe są bardzo rozpowszechnione, zwłaszcza w związkach organicznych, w których odgrywają doniosłą rolę; badanie ich powinno rzucić dodatkowe światło na budowę i własności wielu związków organicznych.

Niekiedy przyjmuje się, że wiązania jednoelektronowe występują w cząsteczce dwuborowodoru i dlatego cząsteczce tej przypisuje się jeden z następujących dwóch wzorów:



Przeciwko takiej budowie przemawia jednak diamagnetyzm dwuborowodoru, świadczący o nieobecności niesparowanych elektronów. Prawdo-

podobnie słuszniejsze jest przypuszczenie Niekrasowa, że w dwuborowodrze występują szczególne wiązania wodorowe



Rozpatrując jon He_2^+ musimy przyjąć, że występuje w nim *wiązanie trójelektronowe*.

Wiązanie między atomami węgla w licznych związkach aromatycznych w istocie realizowane jest również przez trzy elektrony.

Budowa powłoki elektronowej atomu z punktu widzenia mechaniki kwantowej

Według zasad mechaniki kwantowej stan elektronu w atomie charakteryzują cztery tzw. *liczby kwantowe*: n , l , m , s , przy czym n jest to główna liczba kwantowa, w zasadzie wyznaczająca energię elektronu; l — orbitalna (poboczna) liczba kwantowa, charakteryzująca moment pędu elektronu; m — magnetyczna liczba kwantowa, charakteryzująca położenie orbity elektronu względem pewnego wyróżnionego kierunku pola magnetycznego; s — liczba kwantowa spinu, charakteryzująca pewien dodatkowy moment pędu elektronu, pochodzący z obrotu jego wokół swojej osi (spin lub kręt). Liczby kwantowe l , m i s podlegają następującym ograniczeniom: l nie może wynosić więcej niż $n - 1$; m może przybierać $2l + 1$ różnych wartości; s może mieć tylko dwie wartości $+1/2$ i $-1/2$. Ponadto budowa powłoki elektronowej atomu wieloelektronowego jest taka, że zawsze spełniona jest *zasada Pauliego*. Według tej zasady nie może być w atomie dwóch elektronów, których wszystkie cztery liczby kwantowe byłyby odpowiednio jednakowe; innymi słowy, atom nie może mieć dwóch elektronów zupełnie identycznych pod względem wszystkich parametrów.

Liczbę różnych możliwych wartości l i m (nie mówiąc o s , które zawsze może mieć tylko dwie wartości) dla danego n podaje tablica na str. 113.

Z przytoczonej tablicy widać, że w atomie mogą być tylko dwa elektrony o $n=1$, osiem — o $n=2$, osiemnaście — o $n=3$ i w ogóle — $2n^2$ elektronów o danej głównej liczbie kwantowej n .

Umówiono się oznaczać elektrony w sposób następujący: wartość głównej liczby kwantowej n wskazuje pierwsza liczba symbolu (lub litery K, L, M, N itd.), wartości zaś 0, 1, 2, 3 itd. orbitalnej liczby kwantowej l oznacza się odpowiednio literami s, p, d, f itd. Liczbę elektronów mających

jednakową wartość n i jednakową wartość l (lecz różne m i s) zapisuje się liczbą, którą umieszcza się tak jak wykładnik potęgi. Na przykład elektron atomu wodoru, dla którego $n=1$ i $l=0$, zapisuje się w postaci $1s$; powłokę elektronową atomu helu składającą się z dwóch elektronów, które oba mają to samo n i to samo l ($n=1$, $l=0$), zapisuje się w postaci $1s^2$. Powłoka elektronowa atomu litu składa się z trzech elektronów; dwa z nich są takie same, jak w atomie helu ($n=1$, $l=0$), trzeci zaś charakteryzuje się główną liczbą kwantową $n=2$ i liczbą orbitalną $l=0$. Toteż powłokę elektronową atomu litu zapisuje się w postaci $1s^2 2s$.

n	l	m	s
1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	-1, 0, +1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	-1, 0, +1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Według tej reguły można w następujący sposób zapisać budowę powłok elektronowych atomów tworzących dwa pierwsze okresy układu Mendelejewa:

1. H	$1s$	6. C	$1s^2 2s^2 2p^2$
2. He	$1s^2$	7. N	$1s^2 2s^2 2p^3$
3. Li	$1s^2 2s$	8. O	$1s^2 2s^2 2p^4$
4. Be	$1s^2 2s^2$	9. F	$1s^2 2s^2 2p^5$
5. B	$1s^2 2s^2 2p$	10. Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$

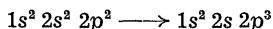
Można również schematycznie przedstawiać rozmieszczenie elektronów w atomach według poziomów energetycznych, stawiając strzałki wyobrażające elektrony w kratkach (komórkach) oznaczających możliwe stany tych elektronów ($1s$, $2s$, $2p$ itd.). Różne spiny elektronów przedstawia się różnym zwrotem strzałek. Według zasady Pauliego w jednej komórce mogą być dwa elektrony, lecz o przeciwnych spinach.

Jak widać z tablicy na str. 114, zgodnie z liczbą niesparowanych elektronów, wodór, lit i fluor są jednowartościowe, azot jest trójwartościowy,

tlen — dwuwartościowy. Zgadza się to z doświadczeniem i kwantową teorią wartościowości. Wszystkie elektrony atomów helu i neonu tworzą pary, co również pozostaje w zupełnej zgodzie z obojętnością (szlachetnością) tych pierwiastków. W przypadku berylu, boru, węgla otrzymana w ten sposób wartościowość przeczy doświadczeniu (rzeczywistą wartościowość podano w nawiasach).

Atom	Stan elektronów					Wartościowość
	1s	2s	2p			
H	↑					1
He	↑↓					0
Li	↑↓	↑				1
Be	↑↓	↑↓				0(2)
B	↑↓	↑↓	↑			1(3)
C	↑↓	↑↓	↑	↑		2(4)
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

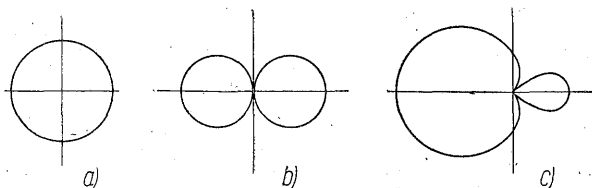
Chemię organiczną interesuje przede wszystkim węgiel. Mechanika kwantowa zakłada, że dwuwartościowy węgiel ulegając wzbudzeniu przekształca się w czterowartościowy



Możliwość takiego procesu, związanego z dużym zużyciem energii (161,5 kcal/mol), daje się wytłumaczyć okolicznością, że ta strata energii powinna być z nadmiarem skompensowana w wyniku powstania dwóch nowych wiązań czterowartościowego węgla (186 kcal/mol).

Należy zaznaczyć, że przytoczone rozumowanie o wzbudzeniu węgla i jego przejściu z dwuwartościowego w czterowartościowy ma istotne znaczenie tylko dla mechaniki kwantowej, gdyż pozwala jej usunąć sprzeczność z doświadczeniem. W gruncie rzeczy zaś wzbudzenie węgla z dwuwartościowego w czterowartościowy jest procesem myślowym. Chemik zawsze ma do czynienia z węglem w pierwszym, drugim lub trzecim stanie walencyjnym, które umownie traktuje się jako stany węgla czterowartościowego (patrz str. 116), nawet jeżeli jest to węgiel w stanie wolnym, w postaci grafitu lub diamentu.

Podczas rozpatrywania atomu węgla z punktu widzenia mechaniki kwantowej pojawia się jeszcze inna trudność, a mianowicie: chmury elektronowe elektronów s i p mają różną konfigurację przestrzenną: chmura elektronowa elektronu s ma kształt kuli, chmura zaś elektronu p — postać przestrzennej ósemki (rys. 9 a, b).



Rys. 9.

a — chmura elektronu s , b — chmura elektronu p , c — chmura zhybrydyzowana

Łatwo zauważyć, że cztery wiązania wzbudzonego atomu węgla ($1s^2 2s 2p^3$) z innymi atomami powinny powstawać kosztem trzech elektronów p i jednego elektronu s , a więc jedno z wiązań walencyjnych powinno swą konfiguracją przestrzenną różnić się od pozostałych trzech, co przeczy całemu doświadczeniu chemii organicznej. W celu usunięcia tej niezgodności, między wnioskiem z mechaniki kwantowej i doświadczeniem, wysunięto koncepcję, że chmury trzech elektronów p i jednego elektronu s w atomie węgla ulegają „hybrydyzacji”, wskutek czego tworzą się cztery jednakowe „zhybrydyzowane” chmury (rys. 9 c), skierowane ze środka czworościanu foremego ku jego wierzchołkom.

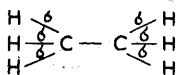
Taką hybrydyzację oznacza się jako hybrydyzację sp^3 . Wiązania w ten sposób hybrydyzowane są skierowane wzdłuż czterech osi czworościanu (tworzą kąt $109^\circ 28'$).

Elektronowa interpretacja pojedynczych i wielokrotnych wiązań między atomami węgla

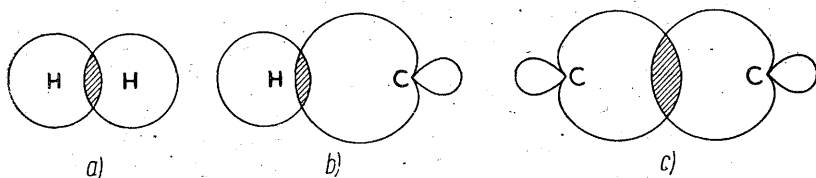
Według współczesnych poglądów elektron tworzy wiązanie w tym kierunku, w którym znajduje się największa część jego chmury; chmury dwóch wiążących elektronów nakładają się (przenikają) przy tym w stopniu maksymalnym.

W przypadku wiązania pojedynczego (przedstawionego we wzorze budowy za pomocą jednej kreski) chmury elektronowe w maksymalnym stopniu nakładają się wzdłuż prostej łączącej oba atomy (rys. 10). Takie pojedyncze wiązanie kowalencyjne nazywamy *wiązaniem* σ , a tworzące je elektrony — *elektronami* σ .

W cząsteczce np. etanu jest siedem wiązań σ



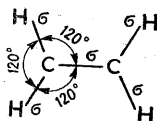
tworzących ze sobą kąty $109^{\circ}28'$. Atomy węgla w takich związkach znajdują się, jak mówimy, w *pierwszym stanie walencyjnym* (hybrydyzacja sp^3).



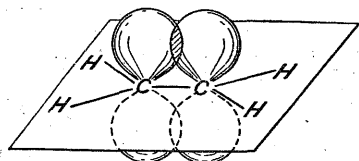
Rys. 10.

a — schemat wiązania pojedynczego (σ) utworzonego przez dwa elektrony s (H_2), b — schemat wiązania pojedynczego (σ) utworzonego przez elektron s i elektron zhybrydyzowany (H-C), c — schemat wiązania pojedynczego (σ), utworzonego przez dwa elektrony zhybrydyzowane (C-C). Obszar nakładania się (przenikania) chmur elektronowych jest zakreskowany

W cząsteczce etyleny, jak stwierdzono za pomocą badań spektroskopowych, istnieje pięć wiązań leżących w jednej płaszczyźnie i tworzących ze sobą kąty 120° :



Przy takim jednak rozmieszczeniu wiązań w etylenie pozostaje w obu atomach węgla po jednym elektronie niesparowanym. Elektrony te nie mogą już utworzyć drugiego wiązania σ między atomami węgla, gdyż byłoby to sprzeczne z zasadą Pauliego. Toteż takie niesparowane elektrony



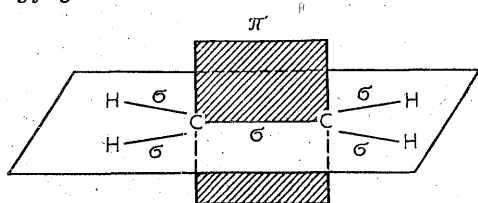
Rys. 11.

atomów węgla tworzą odmienne jakościowo wiązanie kosztem nakładania się dwóch chmur elektronowych o kształcie ósemek; osie tych ósemek są prostopadłe do płaszczyzny, w której znajdują się wszystkie (sześć) atomy cząsteczki etyleny (rys. 11). Wiązanie takie nazywa się *wiązaniem π* , a tworzące je elektrony —

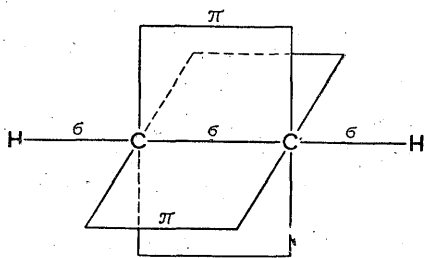
elektronami π . Ponieważ sądzimy, że trzy wiązania σ atomu węgla w etylenie powstają z udziałem elektronów zhybrydyzowanych, wiązanie zaś π — z udziałem „czystego” elektronu p (tzn. że spośród czterech elektronów atomu węgla hybrydyzacji ulega jeden elektron s i tylko dwa z trzech elektronów p), występującą więc w cząsteczce etyleny hybrydyzację elektronów atomu węgla oznacza się jako *hybrydyzację sp^2* .

Budowę cząsteczki etylenu można również przedstawić schematycznie, tak jak na rysunku 12.

W cząsteczce etylenu atomy węgla znajdują się w *drugim stanie walencyjnym*.



Rys. 12. Płaszczyzny wiązań w cząsteczkach etylenu: płaszczyzna wiązania π (zakreskowana) prostopadła do płaszczyzny wiązań σ



Rys. 13.

W cząsteczce acetylenu węgiel występuje w *trzecim stanie walencyjnym*. W cząsteczce tej wszystkie cztery atomy rozmieszczone są na jednej prostej, a kąty między wiązaniami σ wynoszą 180° (*hybrydyzacja sp*). Dwa wiązania π leżą na dwóch przecinających się wzajemnie prostopadłych płaszczyznach (rys. 13).

A zatem, według danych mechaniki kwantowej, dwa wiązania między atomami węgla w cząsteczce etylenu i trzy w cząsteczce acetylenu mają różną budowę elektronową.

Dotąd jednak nie poznano żadnych doświadczalnych dowodów chemicznych, które potwierdziłyby tę różnicę. Fakt, że atomy węgla połączone wiązaniem podwójnym mogą łatwo przyłączyć tylko dwa atomy wodoru, chlorowca itp., tak iż jedno z dwóch wiązań między atomami węgla zostaje zachowane, nie jest również sprzeczny z przypuszczeniem, że oba wiązania są jednakowe. W istocie rzeczy, gdy za pomocą jednego z tych wiązań przyłączą się np. dwa atomy wodoru, to w wyniku tego charakter pozostałego wiązania, między atomami węgla, może ulec zmianie, a mianowicie: wiązanie to stając się odmienne od każdego z dwóch wiązań w związku wyjściowym, może być od każdego z nich mocniejsze. Przypuszczenie takie może wyjaśnić, dlaczego wiązanie podwójne łatwo przyłącza tylko dwa równoważniki, potrójne zaś — tylko cztery. Nierównocенność wiązań potwierdzają badania metodami fizycznymi, z których największe bodaj znaczenie ma wyznaczanie energii wiązań $C-C$, $C=C$ i $C\equiv C$. Wartości energii tych wiązań wynoszą odpowiednio: 62,77; 101,16; 128,15 kcal/mol. Jak widać, wytworzenie drugiego wiązania między atomami węgla zwiększa ogólną energię wiązania, nie dwukrotnie, lecz tylko o 38,39 kcal/mol; wynika stąd, że wiązanie π jest słabsze niż wiązanie σ . Jeszcze mniej wzrasta energia wiązania między atomami węgla w wyniku powstania trzeciego wiązania (26,99 kcal/mol)*.

Wiązania π bardzo często występują w związkach organicznych, przy czym mogą one łączyć ze sobą nie tylko atomy węgla, lecz również atomy azotu, antymonu, arsenu itp., a także atomy węgla z atomami tlenu, azotu, siarki i in.

W przypadku gdy wiązanie π powstaje między atomami o różnej elektroujemności, jest ono spolaryzowane, tzn. tworzące je elektrony są przesunięte w stronę atomu bardziej elektroujemnego. Polaryzacja wiązania π jest przy tym zawsze silniejsza niż polaryzacja wiązania σ łączącego te same atomy. Taka polaryzacja nie sprowadza się jednak do całkowitego przejścia elektronów π z powłoki elektronowej jednego atomu do powłoki drugiego, jak to się dzieje w przypadku wiązania semipolarnego.

Spolaryzowane wiązanie π możemy rozpatrzeć na przykładzie grupy karbonylowej >C=O . Z pomiarów momentu dipolowego wielu aldehydów i ketonów wynika, że moment dipolowy grupy karbonylowej wynosi około 2,7 D. Wiadomo również (z badań eterów), że moment dipolowy wiązania σ w C—O równa się 1,2 D. Gdyby polaryzacja wiązania π była tego samego rzędu, co polaryzacja wiązania σ , to moment dipolowy grupy karbonylowej powinien wynosić $1,2 + 1,2 = 2,4 \text{ D}^*$. W rzeczywistości jednak moment dipolowy grupy karbonylowej przekracza tę wartość, co świadczy o tym, że wiązanie π jest w większym stopniu spolaryzowane niż wiązanie σ w C—O . Gdybyśmy natomiast przypuścili, że wiązanie π uległo granicznej polaryzacji, a więc że w grupie karbonylowej występuje wiązanie semipolarne



wówczas należałoby oczekiwać momentu dipolowego rzędu 5,7 D ($\mu = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ j. ES} \times 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 5,7288 \text{ D}$). A zatem w grupie karbonylowej wiązanie π jest tylko częściowo spolaryzowane. Zazwyczaj przedstawia się to w sposób następujący:



Zagięta strzałka wskazuje kierunek przesunięcia elektronów π , tzn. kierunek polaryzacji wiązania π .

* Ściśle mówiąc, taki przebieg wzrostu energii wiązania między dwoma atomami może świadczyć o różnicy między wiązaniami σ i π tylko wówczas, gdy założymy uprzednio, że energia wiązania pojedynczego C—C nie zmienia się w sposób istotny, jeżeli obok niego powstaje drugie wiązanie (podczas przejścia $\text{C—C} \rightarrow \text{C=C}$), a następnie — i trzecie. Bez takiego założenia wyciąganie wniosku o różnicy między wiązaniami σ i π na podstawie przytoczonych wartości energii ich powstania nie jest konsekwentne.

** Ściślej mówiąc, należałoby w tym przypadku spodziewać się, że grupa karbonylowa będzie miała moment dipolowy jeszcze mniejszy niż 2,4 D, gdyż odległości międzyatomowe w grupie C=O są nieco mniejsze niż w grupie C—O .

W wyniku takiej polaryzacji (a także częściowo polaryzacji wiązania σ) atom węgla zdobywa pewien dodatni ładunek elektryczny (część elementarnego), atom zaś tlenu — pewien ładunek ujemny



Obecność tych ładunków decyduje w wielu przypadkach o chemicznym zachowaniu się związków zawierających grupę karbonylową (przebieg reakcyj przyłączania, podstawiania i in.).

Wiązanie między atomami węgla w związkach aromatycznych

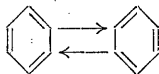
Należy przypuszczać, iż w związkach aromatycznych występują specyficzne wiązania, jakościowo odmienne od wiązań pojedynczych i izolowanych wiązań wielokrotnych. Przypuszczenie takie wynika z następujących przesłanek.

Nawet dla najprostszego węglowodoru aromatycznego — benzenu — wzór z wiązaniami na przemian pojedynczymi i podwójnymi



jest często nie zadowalający (nie mówiąc już o analogicznych wzorach dla bardziej złożonych węglowodorów aromatycznych typu antracenu). Według tego wzoru, zwanego *wzorem Kekulégo*, cząsteczka benzenu powinna mieć trzykrotną oś symetrii i kształt nieforemnego sześciokąta, gdyż długość pojedynczego wiązania C—C równa się zwykle 1,54 Å, długość zaś podwójnego wiązania C=C wynosi 1,32 Å. W rzeczywistości natomiast cząsteczka benzenu ma sześciokrotną oś symetrii i wszystkie (sześć) wiązania między atomami węgla mają jednakową długość 1,40 Å, pośrednią między długością pojedynczego wiązania i długością podwójnego wiązania między atomami węgla.

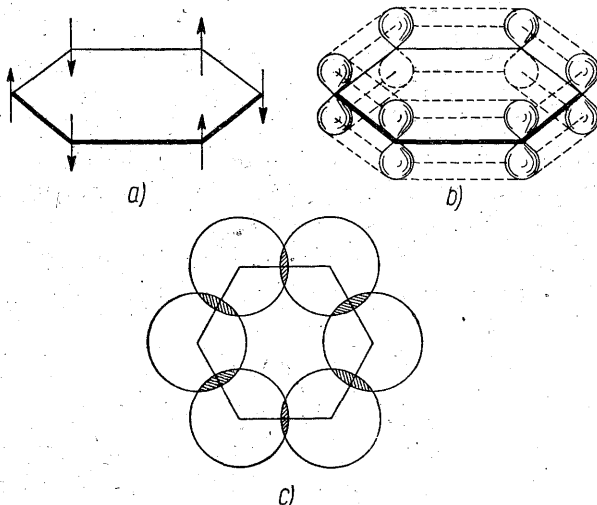
Próby uzgodnienia wzoru Kekulégo z faktami doświadczalnymi przez przyjęcie koncepcji, iż odbywa się tu nieuchwytnie szybka oscylacja wiązań



pozostają w sprzeczności z mechaniką kwantową.

Z danych, jakimi obecnie rozporządza nauka, wynika następujący schemat budowy cząsteczki benzenu: wszystkie (sześć) atomy węgla (i wszystkie atomy wodoru) znajdują się w jednej płaszczyźnie (fakt doświadczalny), osie zaś chmur elektronów π w atomach węgla są prostopadłe do płaszczyzny cząsteczki (a więc równoległe względem siebie).

Na rysunku 14 a elektrony π oznaczono umownie strzałkami. Różny zwrot strzałek obrazuje fakt, że elektrony π w sąsiednich atomach węgla różnią się spinem. Chmura każdego elektronu π przenika zarówno chmurę sąsiada z lewej strony, jak i chmurę sąsiada z prawej strony. Tę osobiliwość chmur elektronów π w pierścieniu benzenowym, nie przedstawioną na rysunku 14 a i b, możemy sobie uprzytomnić, jeżeli przestrzenny model elektronowy cząsteczki benzenu (typu modelu wyobrażonego na rysunku 14 b) będziemy rzutowali na płaszczyznę pierścienia benzenowego (rys. 14 c).

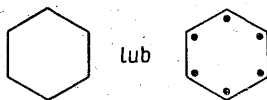


Rys. 14

Każdy atom węgla w pierścieniu benzenowym jest więc połączony ze swymi dwoma sąsiadami nie tylko elektronami σ , lecz również π . Takie wiązanie będziemy nazywali *wiązaniem aromatycznym*.

Łatwo zauważyć, że węgiel pierścienia benzenowego, podobnie jak węgiel w etylenie, znajduje się w drugim stanie walencyjnym.

Wzór budowy benzenu należałoby przedstawić w postaci



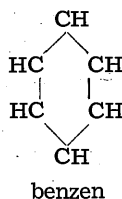
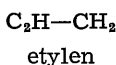
(kropki w drugim wzorze symbolizują elektrony π). W celu zachowania jednak zwykłych wyobrażeń o czterowartościowości węgla chemicy posługują się wzorem Kekulégo, zdając sobie dokładnie sprawę z zalet i wad tego wzoru. Jak można przekonać się z dalszego ciągu naszego wykładu, taka dopuszczalna umowność nie odbija się w ołbrzymiej większości przypadków na istocie zagadnienia.

Poświęćmy jeszcze wzmiankę omówieniu poglądów Cziczibabina na charakter związków etylenowych, acetylenowych i aromatycznych. Istota tych poglądów jest następująca.

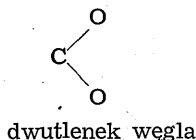
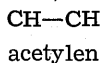
W chemii nieorganicznej, jak wiadomo, powszechnie przyjmuje się, że wiele pierwiastków ma zmienną wartościowość. W chemii organicznej natomiast uważa się zwykle, iż w związkach organicznych wszelkich typów (w węglowodorach parafinowych, etylenowych, acetylenowych, aromatycznych lub ich pochodnych) węgiel jest zawsze czterowartościowy. Jeżeli zaś atom węgla nie jest związany z czterema, lecz tylko z trzema jakimiś atomami, to aby zadośćuczynić jego czterowartościowości, zakłada się występowanie wiązania podwójnego między nim a którymś z połączonych z nim atomów. Analogicznie, jeżeli atom węgla związany jest tylko z dwoma jakimiś atomami, to aby stało się zadość jego czterowartościowości, przyjmuje się obecność jednego wiązania potrójnego lub dwóch podwójnych. Niemniej jednak nawet przy założeniu występowania wiązań podwójnych i potrójnych nie we wszystkich przypadkach udaje się „uratować” zasadę czterowartościowości węgla. W tlenku węgla np. i w izonitrylach węgiel nie jest czterowartościowy, lecz prawdopodobnie dwuwartościowy; w trójfenyłometylu atom węgla związany z trzema resztami fenylowymi jest trójwartościowy. Fakty więc zmuszają nas do przyjęcia, przynajmniej w zasadzie, że węgiel może mieć różną wartościowość.

Cziczibabin określa wartościowość jako „liczbę wskazującą, ile atomów połączone (związane) jest z danym atomem”. Określenie to wyklucza możliwość wiązań podwójnych i potrójnych, gdyż żaden atom nie może być dwukrotnie lub trzykrotnie związany z atomem węgla.

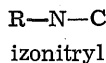
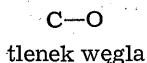
Według Cziczibabina oba atomy węgla w etylenie i wszystkie (sześć) w benzenie są trójwartościowe:



atomy węgla w acetylenie i w dwutlenku węgla — dwuwartościowe:



w tlenku węgla zaś i izonitrylach — jednowartościowe:



W celu uniknięcia nieporozumień Cziczibabin proponuje odróżniać wartościowość w używanym przez niego znaczeniu od zwykłej wartościowości, umownie stałej, i pierwszą nazywać „atomowością” lub „wiązalnością”.

W swej monografii „Badania dotyczące węgla trójatomowego”^{*} Cziczibabin rozpatrzył z tego stanowiska dość duży materiał chemii organicznej, przy czym w wielu przypadkach z powodzeniem udało mu się wyjaśnić osobliwości budowy i reaktywności wielu związków organicznych.

^{*} А. Е. Чичибайн, Исследования по вопросу о трехатомном углероде, Москва 1912, Друкарня Университету Московского.

Te poglądy Cziczibabina prawie nie znalazły zwolenników, chociaż również nie wywołały żadnych zasadniczych sprzeciwów.

Możliwe, iż obecnie rozwinięcie poglądów Cziczibabina sprzyjałoby szybszemu rozwiązaniu pewnych zagadnień teorii chemii organicznej (zwłaszcza np. zagadnień przedstawiania cząsteczek ze sprzężonymi wiązaniami podwójnymi, związków aromatycznych itd.).

WSPÓŁCZESNE POGLĄDY NA BUDOWĘ CHEMICZNĄ I WZAJEMNY WPŁYW ATOMÓW W CZĄSTECZKACH

Podobnie jak każda teoria naukowa, teoria budowy chemicznej powinna rozwijać się i wzbogacać w miarę gromadzenia nowego materiału faktycznego. Rozumiał to doskonale i przewidział Butlerow.

Istotnie, w ciągu ostatnich dwudziestu czy trzydziestu lat nagromadziło się wiele faktów, które spowodowały konieczność dalszego rozwinięcia teorii budowy chemicznej. Podstawowa część tych nowych faktów związana jest z zagadnieniem wpływu wzajemnego, jaki wywierają na siebie atomy w cząsteczkach; jak wiadomo, problem ten sformułował po raz pierwszy Butlerow, a jego dalszy rozwój zapoczątkował Markownikow, uczeń Butlerowa. Najważniejsze spośród tych faktów dotyczą wpływu wzajemnego atomów nie powiązanych ze sobą bezpośrednio, przekazywania wpływu wzajemnego wzdłuż łańcucha wiązań sprzężonych, zakłócenia wpływu wzajemnego przez przeszkody przestrzenne, reaktywności związków aromatycznych i dienowych, jak również trwałości niektórych wolnych rodników, zabarwienia związków organicznych i wielu innych zjawisk.

Dzięki nagromadzeniu w chemii organicznej nowego materiału faktycznego oraz zastosowaniu najnowszych fizycznych metod badania substancji i kwantowo-mechanicznych metod badania budowy cząsteczek pojęcie budowy chemicznej ogłoszone przez Butlerowa zostało wzbogacone i rozwinięte; obecnie obejmuje ono nie tylko kolejność rozmieszczenia wiązań łączących atomy, lecz również konfigurację cząsteczki (kierunkowość wiązań). Zgodnie z taką interpretacją budowy chemicznej podstawowa teza teorii Butlerowa, według której własności chemiczne cząsteczki określa jej skład i budowa chemiczna, zachowuje swe znaczenie w całej rozciągłości.

Zagadnienie wpływu wzajemnego atomów zawartych w cząsteczce zostało znacznie rozwinięte; ostatnio nauka poświęca mu coraz więcej uwagi. W wyniku interpretacji obszernego materiału doświadczalnego, z punktu widzenia współczesnych poglądów na budowę atomu oraz istotę wiązania chemicznego, udało się opracować pewne ogólne tezy dotyczące wzajemnego wpływu atomów. Rozpatrzymy najważniejsze spośród tych tez.

Wielkie znaczenie ma zbadane szczegółowo zjawisko wpływu wzajemnego atomów *związanych ze sobą bezpośrednio*. Jako jeden z wielu przy-

kładów takiego wpływu można podać zależność charakteru chemicznego atomu wodoru od innych atomów, z którymi jest związany. Jeżeli atom wodoru związany jest z atomem węgla (wiązanie C—H), to za pomocą działania metalami alkalicznymi z wielkim tylko trudem udaje się go oderwać w postaci protonu i podstawić metalem; ługi nie mogą zazwyczaj spowodować wymiany takiego wodoru na metal. Atom wodoru związany z atomem tlenu jest już znacznie bardziej „ruchliwy” i może być łatwo wymieniony na metal w wyniku reakcji z sodem metalicznym. Jeśli zaś atom wodoru jest związany z atomem fluoru (lub innego chlorowca), to można go łatwo wymienić na metal, już przez działanie wodorotlenkami różnych metali; rozpad wiązania H—F wywołuje nawet woda.

Przyczyny, dla której atom wodoru w wiązaniach O—H, C—H i F—H ma różny charakter chemiczny, należy szukać w biegunowości (polarności) i polaryzowalności tych wiązań.

Biegunowość wiązania jest uzależniona od elektroujemności poszczególnych atomów tworzących to wiązanie, a więc od zdolności atomów do przyciągania elektronów. Im bardziej elektroujemny jest atom, tym silniej przyciąga elektrony.

Dla przykładu podajemy elektroujemność niektórych pierwiastków (w elektronowoltach):

H	2,1				
C	2,5	Si	1,8		
N	3,0	P	2,1	As	2,0
O	3,5	S	2,0	Se	2,4
F	4,0	Cl	3,0	Br	2,8
				J	2,5

Biegunowość różnych wiązań można wyrazić ilościowo różnicą elektroujemności poszczególnych atomów tworzących te wiązania. Im większa ta różnica, tym bardziej biegunowe jest wiązanie.

Poniżej podajemy różnice elektroujemności Δ , wyliczone dla wiązań niektórych pierwiastków:

	Δ		Δ
C—H	0,4	C—N	0,5
Si—H	0,3	C—O	1,0
N—H	0,9	C—S	0,5
O—H	1,4	C—F	1,5
H—F	1,9	C—Cl	0,5
H—Cl	0,9	C—Br	0,3
H—Br	0,7	C—J	0,0
H—J	0,4	Br—Cl	0,2

Z podanych wartości Δ wynika m. in., że biegunowość wiązań wodoru z węglem, tlenem i fluorem wzrasta w szeregu C—H < O—H < F—H.

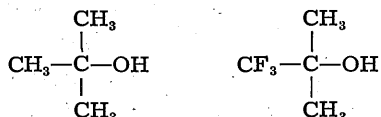
Innym ważnym czynnikiem, który należy brać pod uwagę, gdy chodzi o wpływ wzajemny atomów powiązanych ze sobą bezpośrednio, jest *polaryzowalność* atomów i uzależniona od niej *polaryzowalność wiązań*. Polaryzowalność atomu wzrasta wraz ze zmniejszeniem jego elektroujemności, ponieważ im trudniej jest oderwać elektrony od atomu, tym trudniej udaje się zdeformować jego powłokę elektronową, tzn. spolaryzować ją. Poza tym polaryzowalność wzrasta wraz ze zwiększeniem wymiarów powłoki elektronowej atomu.

Wzajemny wpływ atomów powiązanych ze sobą bezpośrednio określa zatem ich natura (elektroujemność), czyli innymi słowy — biegunowość i polaryzowalność łączących je wiązań.

Bardzo ważne i niezwykle ciekawe jest zagadnienie wpływu wzajemnego atomów nie powiązanych ze sobą bezpośrednio, a *przedzielonych pewnym układem pojedynczych wiązań*. Zakres zjawisk związanych z tym zagadnieniem jest bardzo obszerny. Najbardziej charakterystycznym zjawiskiem jest różnica mocy kwasów i zasad, np. zmiana mocy kwasów na skutek zastąpienia jednego z atomów wodoru w łańcuchu węglowodorowym przez F, Cl, Br, J, NO₂, CN, CH₃ i in.

Tak np. z przytoczonych poniżej oraz na str. 491 stałych dysocjacji podstawionych kwasów octowych wynika, że atomy chlorowca wywierają pewien wpływ na atom wodoru grupy karboksylowej, chociaż nie są z nim związane bezpośrednio; wpływ ten jest różny w każdym konkretnym przypadku.

W grupie alkoholi jaskrawym przykładem tego rodzaju wpływu jest różnica własności trójmetylokarbinolu i (trójfluorometylo)-dwumetylokarbinolu:



Pierwszy z nich jest jednym z najmniej kwaśnych alkoholi, drugi natomiast jest kwasem, który wypiera kwas węglowy z jego soli.

Fakty doświadczalne wskazują na to, że wpływ ten słabnie wraz ze zwiększeniem długości łańcucha atomów, znajdującego się między odpowiednimi atomami; można przekonać się o tym na przykładzie szeregu kwasów ω-chloropodstawionych:

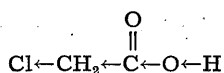
	K · 10 ⁴
Cl—CH ₂ —COOH	14
Cl—CH ₂ —CH ₂ —COOH	0,85
Cl—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	0,26
Cl—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	0,2

Stała dysocjacji kwasu δ -chlorowalerianowego ($K \cdot 10^4 = 0,2$) jest już zbliżona do wartości tej stałej dla niepodstawionych kwasów tłuszczowych ($K \cdot 10^4 = 0,135-0,2$).

Tak przedstawia się zjawisko, które należy wytłumaczyć. Wyjaśniając to zagadnienie opieramy się na przyjętych obecnie poglądach dotyczących istoty wiązania chemicznego, według których wiązanie kowalencyjne tworzy para elektronów walencyjnych.

W wiązaniu C—Cl ładunek elektryczny rozmieszczony jest asymetrycznie; asymetria ta wyraża się m. in. w określonym momencie dipolowym, przy czym Cl jest ujemnym biegunem dipola. Atom węgla związany z atomem chloru ma niewielki ładunek dodatni. Na skutek tego w jego kierunku przesuwają się para elektronów znajdująca się pomiędzy nim a sąsiednim atomem węgla, który otrzymuje w ten sposób pewien ładunek dodatni itd. Tak więc niesymetryczne rozmieszczenie ładunku elektrycznego w wiązaniu C—Cl nie jest zlokalizowane w granicach dwóch atomów, lecz przenosi się na skutek wpływu indukcyjnego na całą cząsteczkę, w rezultacie czego atom wodoru grupy karboksylowej może łatwiej niż dotychczas zostać oderwany jako proton (w porównaniu np. z kwasem octowym).

Tego rodzaju wpływ atomów nie powiązanych bezpośrednio nazywamy wpływem *indukcyjnym* i zazwyczaj wyrażamy graficznie w następujący sposób:

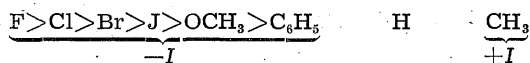


(strzałki wskazują kierunek indukcyjnego przesunięcia par elektronów).

Wpływ indukcyjny cechuje szybkie zanikanie, „wygasanie“ wzdłuż łańcucha pojedynczych wiązań.

Jeśli atom lub grupa atomów ma charakter elektroujemny, wówczas przyciąga nieco parę elektronów sąsiedniego atomu, co wywołuje zmniejszające się stopniowo przesunięcie indukcyjne par elektronów innych wiązań w tym samym kierunku (jak np. w kwasie chlorooctowym). W podobnym przypadku mówimy, że atom lub grupa atomów wykazuje *ujemny efekt indukcyjny* ($-I$). Jeśli natomiast atom lub grupa atomów odpycha parę elektronów, to wtedy wykazuje *dodatni efekt indukcyjny* ($+I$).

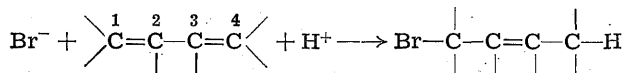
Opierając się na znajomości mocy różnych podstawionych kwasów możemy uszeregować podstawniki według wielkości efektu indukcyjnego w następującej kolejności:



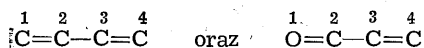
Efekt indukcyjny wodoru przyjęto za zero. Wodór przyjęto za wzorzec, z którym porównuje się inne atomy i grupy.

W cząsteczkach związków alifatycznych zawierających wiązania podwójne sprzężone* oraz w cząsteczkach związków aromatycznych wpływ wzajemny atomów przekazywany jest w zasadzie za pomocą innego mechanizmu, który różni się jakościowo od mechanizmu indukcyjnego. Dla uświadomienia sobie istoty tego wpływu rozpatrzmy np. własności układów wiązań sprzężonych w związkach alifatycznych.

Najbardziej charakterystyczną cechą szczególną układów zawierających dwa sprzężone wiązania podwójne jest przebieg reakcji tzw. przyłączania w pozycji 1,4. Podczas tych reakcji, reagujące cząsteczki lub ich części (jony, rodniki) przyłączają się do skrajnych (do pierwszego i czwartego) atomów układu sprzężonego, przy czym między drugim i trzecim atomem powstaje jednocześnie nowe wiązanie podwójne, np.



Poza tym układy te są, ogólnie biorąc, bardziej reaktywne (przede wszystkim dzięki zwiększonej reaktywności pierwszego i czwartego atomu); dają one wiele reakcji, do których nie są zdolne cząsteczki zawierające izolowane wiązania podwójne. Można tu wymienić redukcję układów



za pomocą wodoru *in statu nascendi*, przyłączanie do pierwszego z tych układów metali alkalicznych i ich związków metaloorganicznych, przyłączanie anionów CN^- , SO_3H^- i R^- (działaniem RMgX) do czwartego atomu (atomu węgla) w drugim układzie i in.

Tak więc z własności chemicznych układów sprzężonych wynika, że występujące w nich wiązania podwójne różnią się od wiązań podwójnych izolowanych.

Przyczyną tych różnic jest szczególny charakter wpływu wzajemnego wywieranego przez nienasycone atomy układów sprzężonych. Ten szczególny rodzaj wzajemnego wpływu atomów, różniący się jakościowo od wpływu indukcyjnego, można interpretować jako rezultat oddziaływania wzajemnego elektronów π należących do dwóch lub kilku sprzężonych wiązań podwójnych. W związku z tym zaproponowano, by ten rodzaj wzajemnego wpływu atomów określać nazwą *sprzężenia*.

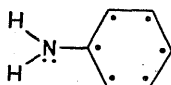
Cząsteczki zawierające sprzężone wiązania podwójne cechuje również szereg szczególnych własności fizycznych, np.: większa energia tworzenia niż w przypadku cząsteczek zawierających izolowane wiązania podwójne,

* Terminem „wiązania sprzężone” określa się zazwyczaj dwa wiązania podwójne, między którymi znajduje się jedno pojedyncze.

pewne wyrównanie odległości międzyatomowych oraz duża polaryzowalność układu elektronów tworzących wiązania.

Wymienione własności fizyczne charakteryzują budowę cząsteczki nie biorącej w danej chwili udziału w reakcji, a tym samym świadczą o tym, że sprzężenie jest czynnikiem, który znajduje swe odbicie również w cząsteczce nie reagującej. Zaproponowano, by rezultat sprzężenia wiązań w cząsteczce nie reagującej nazywać *statycznym efektem sprzężenia*.

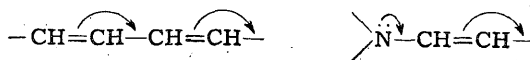
Jak już wspomniano, istotę sprzężenia podwójnych wiązań można interpretować jako rezultat większej ruchliwości elektronów π , których przesunięcia rozciągają się na cały układ sprzężony. Rolę pary elektronów π jednego ze sprzężonych wiązań może spełniać wolna para elektronów p atomów takich pierwiastków, jak N, O, S itp., jak to np. ma miejsce w cząsteczce aniliny



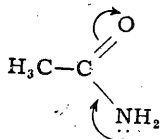
Mamy tu do czynienia z oddziaływaniem wzajemnym pary elektronów p azotu z elektronami π pierścienia benzenowego; w wyniku tego w anilinie grupa aminowa ma słabsze własności zasadowe niż w aminach alifatycznych, a atomy węgla w położeniach orto i para wykazują zwiększoną reaktywność nukleofilową w porównaniu z atomami węgla cząsteczki benzenu.

Z przykładu tego jasno wynika, że przez termin „efekt sprzężenia” rozumiemy pewne określone oddziaływanie wzajemne układów elektronowych atomów, a przede wszystkim takie oddziaływanie, któremu ulegają elektrony walencyjne.

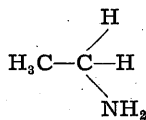
Aby uwidocznić we wzorach strukturalnych ten typ wpływu wzajemnego, przesunięcia elektronów π zaznaczamy strzałkami łukowymi, które biegną w kierunku przesunięć od wiązania podwójnego $C=C$ do pojedynczego $C-C$ lub od atomu z wolną parą elektronów p do wiązania pojedynczego



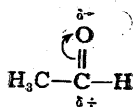
Na przykład w cząsteczce acetamidu ma miejsce sprzężenie wolnej pary elektronów z wiązaniem π , co wyrażamy zazwyczaj w następujący sposób:



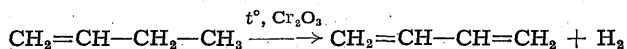
O rozkładzie zagęszczenia elektronów w cząsteczce acetamidu decyduje konkurencja atomu O i N, zależna od ich powinowactwa elektronowego. Przesunięcie wolnej pary elektronów azotu w kierunku atomu węgla grupy karbonylowej jest przyczyną osłabienia własności zasadowych grupy aminowej acetamidu, w porównaniu z grupą aminową występującą w aminie



a jednocześnie powoduje osłabienie elektrofilowej reaktywności grupy karbonylowej (ściślej mówiąc — atomu węgla tej grupy); w porównaniu np. z grupą karbonylową aldehydów



Pewne pojęcie o statycznym efekcie sprzężenia jako o zjawisku daje następujący przykład. Podczas reakcji otrzymywania butadienu

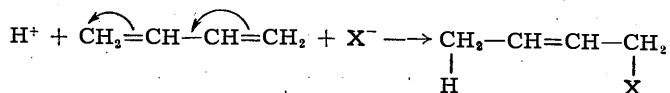


zostaje utworzone nowe wiązanie podwójne. Elektrony π , które już były w cząsteczce butylenu, oraz elektrony π tego nowego wiązania zaczynają wzajemnie oddziaływać na siebie; rezultatem tego jest fakt, iż oba wiązania podwójne cząsteczki butadienu różnią się pod względem chemicznym od wiązania podwójnego, które mieliśmy początkowo w cząsteczce butylenu. W butadienie podwójne wiązania są *sprężone*. Sprężenie tego rodzaju można nazwać statycznym, gdyż cechuje ono cząsteczki nie biorące w danej chwili udziału w reakcji.

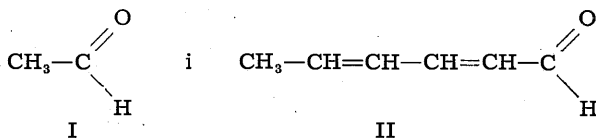
Z powyższego wynika, że chcąc wyjaśnić istotę sprzężenia statycznego należy, podobnie jak to czynili Butlerow i Markownikow, porównywać własności substancji w mniejszym lub większym stopniu zbliżonych pod względem własności chemicznych.

Podczas reakcji związków zawierających sprzężone wiązania podwójne występuje, obok statycznego efektu sprzężenia, również *dynamiczny efekt sprzężenia*, który zazwyczaj odgrywa decydującą rolę. Polega on na zmianie rozkładu zagęszczenia elektronów w układzie zawierającym wiązania sprzężone w momencie reakcji chemicznej pod wpływem działania czynnika atakującego. Ponieważ wydaje się, że efekty dynamiczne wpływają na reaktywność substancji w podobny sposób jak efekty statyczne, oraz ze względu na to, że zazwyczaj dość trudno jest odróżnić je od efektów statycznych — oznaczamy je, podobnie jak te ostatnie, za pomocą strzałek łukowych.

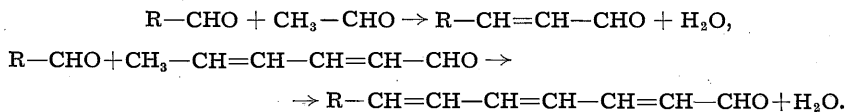
Przykładem reakcji, w której występuje dynamiczny efekt sprzężenia, może być przyłączenie cząsteczek kwasów chlorowcowodorowych do niepolarnych cząsteczek butadienu



Godną podkreślenia cechą szczególną wpływu wzajemnego atomów, występującego w układach zawierających sprzężone wiązania podwójne, jest to, że jest on przekazywany bez większego osłabienia wzdłuż łańcucha wiązań sprzężonych ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dots$). W wielu przypadkach pociąga to za sobą pewne zatarcie się różnic między wpływem wzajemnym atomów związanych ze sobą bezpośrednio a wpływem atomów oddzielonych od siebie układem sprzężonych wiązań podwójnych; przekonać się o tym można porównując własności chemiczne odpowiednich związków. Tak np. dwa następujące aldehydy:

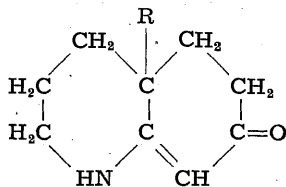


różnią się między sobą tym, że w pierwszym z nich grupa metylowa jest związana bezpośrednio z grupą karbonylową, w drugim zaś — za pośrednictwem łańcucha złożonego z czterech atomów węgla. Pomimo to grupa metylowa drugiego aldehydu znajduje się pod takim samym wpływem odległej grupy karbonylowej, jak w pierwszym aldehydzie. Na przykład atomy wodoru tej grupy są „ruchliwe” i na skutek tego aldehyd II wykazuje zdolność do kondensacji (podobnie jak aldehyd I):



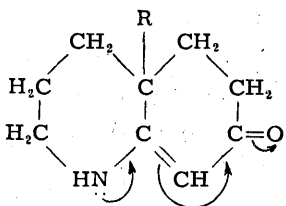
Estry kwasu sorbinowego $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$ są w tym samym stopniu zdolne do kondensacji, przebiegającej z udziałem atomów wodoru ϵ , co estry kwasu octowego CH_3-COOR , w których reagują atomy wodoru α . To ciekawe i szeroko rozpowszechnione w chemii organicznej zjawisko określane jest zazwyczaj mianem *winylogii*; polega ono na tym, że układ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dots$ zachowuje się nie jak suma niezależnych grup $-\text{CH}=\text{CH}-$, lecz jak jedna całość, przekazująca bardzo sprawnie wzajemny wpływ atomów.

Typowym przykładem sprzężenia wiązań podwójnych jest związek



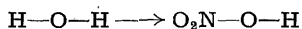
który, jakby się wydawało, powinien wykazywać własności aminy drugorzędowej oraz ketonu. W rzeczywistości substancja ta jest pod względem własności chemicznych amidem (pozbawiona jest własności zasadowych i nie daje zwykłych reakcji grupy karbonylowej).

Przyczyną własności amidowych tego związku jest sprzężenie, w którym bierze udział wolna para elektronów azotu

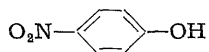


Azot i grupa karbonylowa wywierają tu na siebie podobny wpływ jak w acetamidzie (str. 127) — stąd własności amidowe związku.

Chociaż, jak to wykazano poprzednio, pierścień benzenowy nie zawiera sprzężonych wiązań podwójnych (wszystkie wiązania pierścienia są zupełnie równocenne), to jednak pod względem zdolności przekazywania wpływu wzajemnego atomów zachowuje się jak układ wiązań sprzężonych. Można to zilustrować następującym prostym przykładem. Znany jest fakt, że na skutek zamiany jednego atomu wodoru w cząsteczce wody na grupę nitrową



pozostały atom wodoru może o wiele łatwiej zostać oderwany w postaci protonu. Zupełnie podobny (choć słabszy) wpływ grupy nitrowej można zaobserwować w tym przypadku, gdy jest ona oddzielona od grupy wodorotlenowej pierścieniem benzenowym, np. w p-nitrofenolu

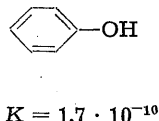
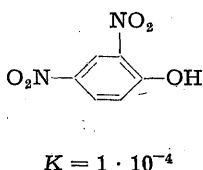
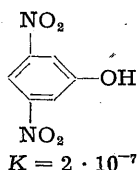


p-Nitrofenol jest kwasem 565 razy mocniejszym od fenolu.

Również i to, że wpływ wzajemny atomów lub grup atomów, związanych z pierścieniem benzenowym, ujawnia się znacznie silniej, gdy znajdują się one (w stosunku do siebie) w położeniu *orto* lub *para* niż w przypadku położenia *meta*, tłumaczy się w głównej mierze podobieństwem

pierścienia benzenowego do układu wiązań sprzężonych. Tak np. stałe dysocjacji o- i p-nitrofenolu, wynoszą odpowiednio $0,75 \cdot 10^{-7}$ i $0,96 \cdot 10^{-7}$, a w przypadku izomeru meta $K = 1,0 \cdot 10^{-8}$ (w temp. 25°).

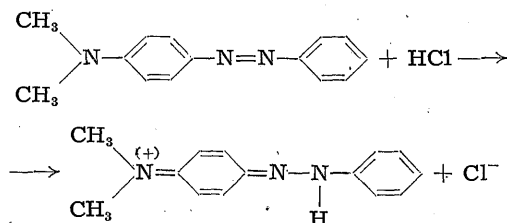
Jeszcze wyraźniej efekt ten można zaobserwować w przypadku 3,5- oraz 2,4-dwunitrofenoli:



Z porównania tych wartości ze stałą dysocjacji samego fenolu można wyciągnąć wniosek, że grupa nitrowa znajdująca się w położeniu orto lub para silniej wpływa na dysocjację fenolu niż ta sama grupa zajmująca położenie meta. Widzimy zatem, że pierścień benzenowy bardziej efektywnie przekazuje wpływ grupy nitrowej (polegający na przesunięciu elektronów w kierunku tej grupy) z położenia orto lub para niż z położenia meta. Gdyby miał tu miejsce tylko wpływ indukcyjny, to wpływ grupy nitrowej zmniejszałby się z pewnością w kolejności orto > meta > para.

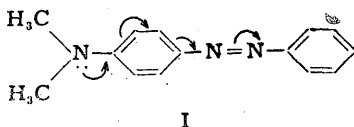
Znamy wiele innych przypadków, w których wpływ wzajemny atomów związanych z pierścieniem benzenowym jest silny, gdy atomy te znajdują się w stosunku do siebie w położeniu orto lub para, natomiast znacznie słabszy, gdy zajmują one położenie meta. Na przykład reaktywność chloru w o- i p-nitrochlorobenzenie jest dużo większa niż w m-nitrochlorobenzenie; w odróżnieniu od soli m-nitroaniliny sole o- i p-nitroaniliny są nietrwałe; o i p-nitrofenole i nitrozofenole ulegają przemianom tautomerycznym, natomiast u izomerów meta tautomeria nie była zaobserwowana.

Niektóre charakterystyczne momenty, związane z przekazywaniem wzajemnego wpływu atomów przez pierścień benzenowy, można zaobserwować na przykładzie kilku nieco bardziej złożonych przypadków. Tak np. podczas reakcji dwumetyloaminoazobenzenu z kwasem solnym



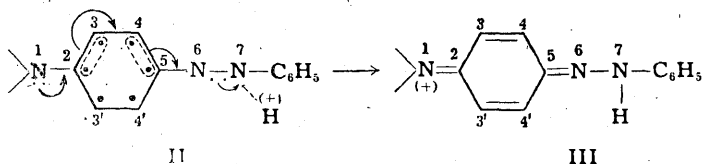
proton przyłącza się nie do atomu azotu grupy dwumetyloaminowej, lecz do azotu grupy azowej, który zazwyczaj ma słabe własności zasadowe. Mamy tu zatem do czynienia z *przeniesieniem centrum reakcji* od azotu

grupy aminowej do azotu grupy azowej, pomimo że atomy te oddzielone są od siebie łańcuchem pięciu atomów. Przyczyną tego zjawiska jest przesunięcie elektronów π , zachodzące prawdopodobnie w głównej mierze w momencie reakcji (dynamiczny efekt sprzężenia) pod wpływem oddziaływania protonu atakującego cząsteczkę



Na przykładzie tego związku można wykazać, że dla istoty zagadnienia nie ma żadnego znaczenia, czy przedstawiamy pierścień benzenowy w postaci układu zawierającego następujące po sobie kolejno wiązania podwójne i pojedyncze, czy też w postaci sześciokąta i sześciu elektronów π (po jednym przy każdym atomie).

Rozpatrzmy układ III, otrzymany z dwumetyloaminoazobenzenu po przyłączeniu do niego protonu, i porównajmy go ze schematem wyjściowym II

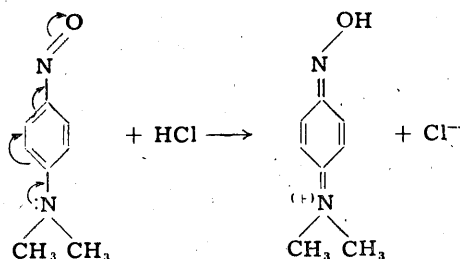


Prawy pierścień benzenowy pozostaje bez zmian, a zatem proton przyłącza się do atomu azotu 7 kosztem dwóch elektronów grupy $-\text{N}=\text{N}-$. Z tego wynika, że para elektronów niezbędna do utworzenia wiązania podwójnego $\text{C}=\text{N}$ (5, 6) została wzięta z lewego pierścienia benzenowego (elektrony π 5 i 4 lub też, co na jedno wychodzi, elektrony π 5 i 4'), który na skutek tego przyjął budowę chinoidową. Wynika stąd dalej, że wiązanie podwójne 3,4 w układzie III mogło powstać jedynie kosztem elektronów π 2 i 3, zaś wiązanie podwójne $\text{N}=\text{C}$ (1,2) — kosztem wolnej pary elektronów atomu azotu grupy aminowej.

Tak więc, pomimo że elektrony π są rozmieszczone w pierścieniu benzenowym równomiernie, to jednak w momencie reakcji zachodzą w tym pierścieniu zmiany zgodnie z zasadami rządzącymi sprzężeniem wiązań podwójnych*.

* W powyższych rozważaniach nie wzięto oczywiście pod uwagę tej okoliczności, że pierścień benzenowy w cząsteczce dwumetyloaminoazobenzenu w odróżnieniu od cząsteczki benzenu nie zawiera już całkowicie symetrycznej powłoki elektronów π .

Jaskrawym przykładem wzajemnego wpływu atomów azotu i tlenu, przenieszonego przez pierścień benzenowy dzięki efektowi sprzężenia, jest reakcja nitrozodwumetyloaniliny z kwasem



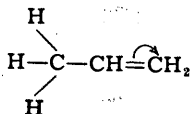
Mamy tu do czynienia z przeniesieniem centrum reakcji od zasadowego atomu azotu grupy dwumetyloaminowej do atomu tlenu, którego własności zasadowe przejawiają się zazwyczaj w bardzo małym stopniu.

Powyżej omówiliśmy bardzo rozpowszechnione w chemii organicznej i już od dawna zauważone przez chemików zjawisko sprzężenia wiązań podwójnych (*sprzężenie π, π*).

Koncepcję sprzężenia wiązania pojedynczego z podwójnym (*sprzężenie σ, π*) oraz dwóch wiązań pojedynczych (*sprzężenie σ, σ*) rozwinął ostatnio *Niesmiejano w*, który stwierdził, że układy sprzężone π, π , σ, π i σ, σ w wielu przypadkach wykazują podobne własności chemiczne, np. podczas reakcji przyłączania w położeniu 1,4*.

Niektóre fakty dotyczące zagadnienia sprzężenia wiązania pojedynczego z podwójnym znano w chemii organicznej już od dawna. Po raz pierwszy efekt tego typu zbadał *Markownikow* na przykładzie wzajemnego oddziaływania grupy metylowej oraz grupy $-\text{CH}=\text{CH}-$ w cząsteczkach olefin; owocem tych badań były słynne „reguły Markownikowa” określające porządek przyłączania kwasów chlorowcowodorowych do węglowodorów nienasyconych.

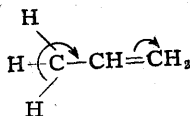
Z punktu widzenia współczesnych koncepcji elektronowych kolejność przyłączania elementów chlorowcowodoru np. do propylenu tłumaczy się asymetrią jego podwójnego wiązania, wywołaną wpływem grupy metylowej



O asymetrii tej świadczy m. in. moment dipolowy cząsteczki propylenu (0,35 D). Przesunięcie pary elektronów π związane jest prawdopodobnie

* Bardziej szczegółowo omówiono te rodzaje sprzężenia wiązań w pracy: A. H. Несмеянов, Сопряжение простых связей, *Ученые записки МГУ*, zesz. 132, 5(1950).

z pewnym przesunięciem w tym samym kierunku elektronów σ w wiązaniach C—H grupy metylowej*. Zazwyczaj wyrażamy to w następujący sposób

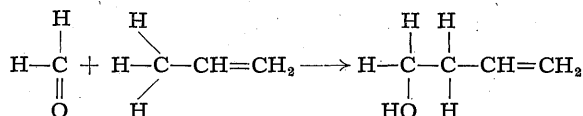


Na tym właśnie polega statyczny efekt sprzężenia wiązań pojedynczych z podwójnymi (sprzężenie σ, π).

Jest rzeczą oczywistą, że taki rozkład zagęszczenia elektronów powinien pociągać za sobą częściową zmianę charakteru chemicznego nie tylko wiązania podwójnego, lecz również wiązań C—H grupy metylowej. Należy oczekiwać, że atomy wodoru grupy metylowej propylenu będą bardziej reaktywne niż analogiczne atomy np. w propanie.

Fakty doświadczalne potwierdzają to przypuszczenie. Tak np. w środowisku ciekłego deuterioamoniaku (ND_3) atomy wodoru grupy metylowej propylenu łatwo zostają oderwane w postaci protonów i podstawione deuterem.

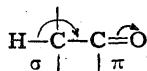
Propylen może reagować z formaldehydem w reakcji typu kondensacji aldolowej**



Reakcja przebiega tu podobnie jak w przypadku aldehydów zawierających atomy wodoru przy węglu α .

Znane są również inne reakcje świadczące o tym, że atomy wodoru związane z atomem węgla α (licząc od wiązania podwójnego) są bardziej reaktywne niż atomy wodoru węglowodorów nasyconych.

W przypadku układu

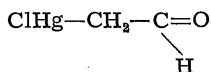


sprzężenie wiązań σ i π występuje wyraźniej, ponieważ atom tlenu jest bardziej elektroujemny niż atom węgla. Świadczy o tym m. in. dobrze znany fakt dużej reaktywności atomów wodoru α w aldehydach, ketonach oraz estrach. Jeśli zamienimy wodór w podobnym układzie na jakiś atom

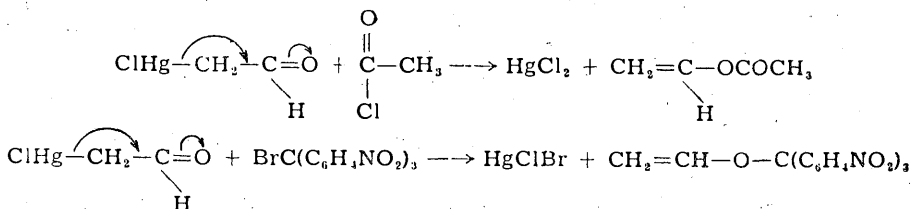
* Wydaje się, że właśnie to przesunięcie elektronów w wiązaniach C—H warunkuje dodatni efekt indukcyjny grupy metylowej.

** Reakcja przebiega w obecności katalizatorów: tróchlorku boru lub halogenków miedzi; srebra, berylu.

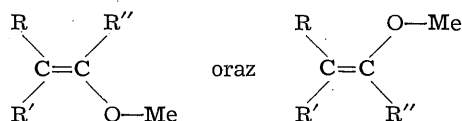
o większej polaryzowalności, np. na atom rtęci, to sprzężenie σ, π będzie wyraźniejsze. Obserwujemy to np. w aldehydzie chlorortęciooctowym



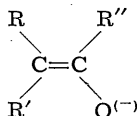
Sprzężenie wiązań $\text{Hg}-\text{C}$ i $\text{C}=\text{O}$ osiąga tu tak dużą moc, że w szeregu reakcji prowadzących do usunięcia rtęci cząsteczki atakujące reagują nie w miejscu wiązania $\text{Hg}-\text{C}$, lecz z atomem tlenu grupy $\text{C}=\text{O}$; mamy tu więc do czynienia z przeniesieniem centrum reakcji, np.:



Sprzężeniem wiązania pojedynczego z podwójnym tłumaczymy szereg ważnych cech charakterystycznych reaktywności cząsteczek zawierających układ $\text{Me}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$, tzn. układ enolanu (lub fenolanu) metalu. Niesmiejano wykazał na przykładzie enolanów litu, sodu i magnezu, powstałych z β, β -dwufenylopropiomezytylenu, że wiązanie $\text{Me}-\text{O}$ nie jest jonowe, lecz kowalencyjne, gdyż wymienione enolany istnieją w dwóch postaciach stereoizomerycznych (*cis-trans*):



Wszystkie wcześniejsze hipotezy, które tłumaczyły dwukierunkowość reaktywności (tworzenie O- i C-pochodnych) tego typu związków budową mezomeryczną



są zatem, ogólnie biorąc, błędne* i powinny być zrewidowane.

* Znamy jednak wiele przykładów, kiedy enolany metali reagują w takich warunkach, w których powinny ulec jonizacji (np. w roztworach wodno-alkoholowych); wydaje się, że w tych przypadkach rzeczywiście należy dopatrywać się przyczyny dwukierunkowej reaktywności we własnościach anionu enolanu.

Koncepcje sprzężenia wiązań są dalszym rozwinięciem zagadnienia wpływu wzajemnego atomów w cząsteczkach. Posługując się nimi można już teraz zrozumieć i powiązać ze sobą wiele zjawisk występujących w chemii organicznej, które dawniej wydawały się zupełnie odosobnione i zagadkowe.

Należy jeszcze raz podkreślić, że *sprzężenie wiązań* należy rozumieć jako przejaw pewnego określonego rodzaju *wzajemnego wpływu atomów*.

Koncepcje sprzężenia wiązań pozwalają ujawnić charakter wzajemnego wpływu atomów i usystematyzować znany obecnie materiał rzeczowy. Rozważanie problemu sprzężenia wiązań w oderwaniu od zagadnienia wzajemnego wpływu atomów byłoby poważnym błędem.

Wiązanie chemiczne jest jedynie formą wzajemnego oddziaływania atomów i dlatego nie można go rozpatrywać w oderwaniu od samych atomów.

O teorii rezonansu Paulinga i teorii mezomerii Ingolda

Poprzednio omówiono jeden z kierunków badań, który prowadzi do rozwiązania problemu wzajemnego oddziaływania atomów w cząsteczce. Kierunek ten rozwijany jest w głównej mierze przez uczonych radzieckich, opierających się na teorii budowy chemicznej Butlerowa.

Przez wzajemny wpływ atomów rozumie się przy tym zjawisko obiektywnie istniejące, będące przyczyną wielu subtelnych szczegółów budowy i reaktywności cząsteczki.

Zupełnie inne, idealistyczne w swej istocie, rozwiązanie problemu wzajemnego wpływu atomów w cząsteczkach wysunięto w teorii rezonansu elektronowego Paulinga (USA) i w tzw. teorii mezomerii Ingolda (Anglia). Obie te teorie rozwinęły się w latach trzydziestych naszego stulecia.

Osiągnięcia chemii teoretycznej i rozwój mechaniki kwantowej umożliwiły przeprowadzanie przybliżonych ilościowych obliczeń cząsteczek. Opierając się na jednej z tych metod rachunkowych (liniowy wariant metody wariacyjnej), Pauling opracował teorię rezonansu*. W tej przybliżonej metodzie rachunkowej stan cząsteczki wyraża tzw. *funkcja falowa* ψ , którą przedstawia się w postaci sumy funkcji składowych, zestawionych w pewien określony sposób

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \dots$$

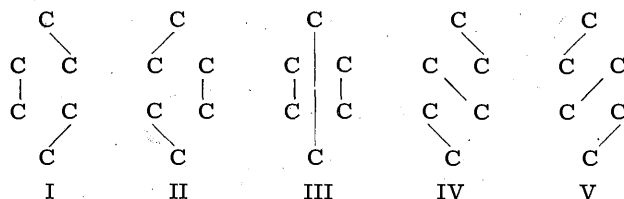
Suma tych składowych powinna uwzględniać wszystkie możliwe kombinacje podziału elektronów między atomami.

Aby ułatwić obliczenie funkcji falowej ψ , poszczególne funkcje (ψ_1 , ψ_2 itd.) wyraża się w sposób umowny za pomocą odpowiednich schematów walencyjnych, które zostają wykorzystane w rachunku matematycznym jako środki pomocnicze.

* Bardziej szczegółową krytykę teorii rezonansu z punktu widzenia mechaniki kwantowej przeprowadzono w pracy pt. „Stan teorii budowy związków organicznych” (referat Komisji powołanej przez Wydział Nauk Chemicznych Akademii Nauk ZSRR), Warszawa 1954 PWN.

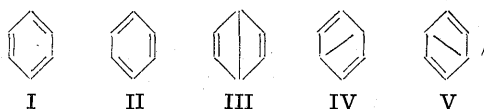
Jeżeli np. obliczamy w ten sposób cząsteczkę benzenu i bierzemy pod uwagę wyłącznie elektrony π , to otrzymujemy pięć funkcji składowych tego typu.

Składowym tym odpowiadają następujące schematy walencyjne:



Pauling i wraz z nim zwolennicy teorii rezonansu wprowadzili następnie schematy walencyjne uwzględniające wiązania σ . W wielu przypadkach schematy te były podobne pod względem wyglądu zewnętrznego do zwykłych wzorów strukturalnych, stosowanych w chemii organicznej; na skutek tego zupełnie bezpodstawnie zaczęto je utożsamiać z tymi wzorami.

Tak więc, pomimo że żadna ze składowych funkcji falowej cząsteczki (ψ_1, ψ_2, ψ_3 itd.), wzięta oddzielnie, nie określa żadnego rzeczywistego stanu tej cząsteczki (stan ten określa wyłącznie suma tych składowych), to jednak Pauling przyjmuje każdą składową za jeden ze stanów cząsteczki i przedstawia te stany za pomocą wzorów strukturalnych, zbudowanych według zasad rządzących wartościowością. Tak np. Pauling uważa, że cząsteczka benzenu może znajdować się jednocześnie w pięciu różnych stanach, które oznacza następującymi wzorami strukturalnymi:



Utrzymuje on, że wszystkie te „struktury rezonansowe“ oddziałują na siebie wzajemnie. To oddziaływanie jest przyczyną — zdaniem Paulinga — trwałości cząsteczki benzenu oraz zmniejszenia jej energii, jak również jej własności aromatycznych i wielu innych zjawisk. Stosując szeroko teorię rezonansu Pauling usiłuje wytłumaczyć prawidłowości dotyczące budowy i reaktywności wielkiej liczby związków organicznych.

Jego argumenty nie są jednak przekonujące.

Istotnie, ponieważ poszczególne składowe funkcje falowej cząsteczki (ψ_1, ψ_2 itd.), wzięte oddzielnie, nie wyrażają żadnego rzeczywistego stanu tej cząsteczki, więc jest rzeczą jasną, że struktury rezonansowe, odpowiadające tym składowym, też nie wyrażają żadnego stanu cząsteczki. Inaczej mówiąc, struktury rezonansowe obiektywnie nie istnieją, a tym samym nie ma i nie może być żadnego oddziaływania między nimi. Rezonans struktur nie jest żadnym zjawiskiem fizycznym; jest to fikcja, twór fantazji i dlatego w żadnym przypadku nie może powodować jakichkolwiek własności substancji.

Metodologiczny błąd teorii rezonansu bynajmniej nie jest nowy; zależności istniejące w rzeczywistości teoria ta stawia „na głowie“: odbicie (cechy szczególne jednej spośród przybliżonych metod rachunkowych) przyjmowane jest za przedmiot (za specyficzną cechę budowy cząsteczek). Tego rodzaju idealistyczne poglądy można było napotkać już wcześniej zarówno w filozofii, jak i w przyrodznawstwie.

Ciekawe jest, że niektórzy zwolennicy teorii rezonansu przyznają czasem, iż rezonans nie istnieje jako zjawisko. Na przykład uczeń Paulinga Wheland pisze:

„...idea rezonansu jest koncepcją w większym stopniu spekulatywną niż inne teorie fizyki. Nie odzwierciedla ona żadnych wewnętrznych własności samej cząsteczki, lecz jest matematycznym chwytem, wymyślonym przez fizyka lub chemika dla własnej wygody“*.

Jednak tego rodzaju wypowiedzi, zresztą bardzo nieliczne, nie przeszkadzają zwolennikom teorii rezonansu przyjmować rezonans za zjawisko obiektywne. Przykładem może tu być sam Wheland, który kilka wierszy dalej pisze: „Teraz możemy rozważyć kwestię wpływu rezonansu na fizyczne i chemiczne własności cząsteczek“**. Tak więc, bezpośrednio po stwierdzeniu, że rezonans nie jest żadnym zjawiskiem, rozważa się wpływ tego nie istniejącego zjawiska na własności istniejących obiektywnie cząsteczek.

Zamiast brać cząsteczkę taką, jaka ona jest, zwolennicy rezonansu uciekają się do różnych pseudonaukowych chwytów i tym samym zaciemniają i wypaczają istotę zagadnienia.

Zwolennicy teorii rezonansu wychwalają ze wszech miar dogodność tej koncepcji. Świadczy o tym przytoczona wyżej wypowiedź Whelanda; często również pisze o tym Pauling. Widzimy zatem, że „zasada wygody“ ma być głównym motywem usprawiedliwiającym i uzasadniającym zastosowanie teorii rezonansu. W swej istocie zasada ta niczym się nie różni od machistowskiej „zasady oszczędności myślenia“, którą Lenin scharakteryzował w następujący sposób: „...zasada oszczędności myślenia, rzeczywiście obrona «za podstawę teorii poznania», do niczego innego, prócz subiektywnego idealizmu, prowadzić nie może. «Najrozsądniej» jest «myśleć», że istnieją tylko ja i moje wrażenia; staje się to bezsporne, skoro tylko wprowadzamy do *gnoseologii* tak niedorzeczne pojęcie“***.

Każda teoria, która oprze się na tego rodzaju „zasadzie“ gnoseologicznej, będzie idealistyczna, machistowska, a tym samym nie będzie teorią naukową.

Teoretycy rezonansu, opierający się na gnoseologicznej „zasadzie wygody“, nie dostrzegają wszakże, że teoria ta nie zapewnia obiecaney wygody praktycznej. Tak np., zgodnie z tą teorią, cząsteczkę benzenu należy opisywać za pomocą pięciu struktur rezonansowych, a cząsteczkę naftalenu — za pomocą czterdziestu dwóch struktur.

Rozpatrując bardziej szczegółowo teorię rezonansu można dostrzec, że powraca ona, często w zamaskowanej formie, do starych pojęć teorii typów. Dążąc do uwidocznienia różnorodnych własności chemicznych substancji organicznej teoria ta sugeruje, by budowę cząsteczki wyrażać nie jednym wzorem, lecz kilkoma różnymi wzorami walencyjnymi. Jeżeli stwierdzono jakąś nową własność chemiczną substancji, której nie można było wytłumaczyć za pomocą już przyjętych struktur rezonansowych, wówczas dodawano do nich jeszcze jeden wzór, który miał tłumaczyć tę nową własność itd. Widzimy więc, że wzory rezonansowe traktowano właściwie jako wzory przemian, stosowane w teorii typów.

Drugim poważnym błędem metodologicznym teorii rezonansu jest jej mechanicyzm. Również i pod tym względem teoria rezonansu nie jest zjawiskiem odosobnionym, lecz zajmuje określone miejsce wśród innych kierunków mechanistycznych,

* G. W. Wheland, *The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry*, New-York, London 1945.

** Tamże.

*** W. I. Lenin, *Dzieła*, t. 14, Warszawa 1949, KiW, str. 193.

występujących w nauce. W nauce burżuazyjnej istnieją wyraźne tendencje zmierzające do tego, by zjawiska społeczne „sprowadzić” do praw biologicznych, biologię — do chemii, zaś chemię — do fizyki, mechaniki kwantowej, a nawet matematyki stosowanej. Pretendując do roli teorii która może wytłumaczyć ogromną liczbę faktów doświadczalnych, nagromadzonych w chemii organicznej, teoria rezonansu usiłowała (oczywiście bezskutecznie) sprowadzić chemię organiczną do mechaniki elektronów, tj. mechaniki kwantowej. Cała historia nauk przyrodniczych świadczy o tym, że podobne próby były zawsze bezskuteczne, ponieważ ze względów zasadniczych nie można sprowadzić wyższej formy ruchu do niższej.

Wartość każdej teorii można ocenić na podstawie rezultatów praktycznych, osiągniętych dzięki niej, oraz perspektyw, które ona otwiera. Pod względem praktycznym teoria rezonansu okazała się bezpłodna. Tłumacząc, pozornie, szeroki krąg zjawisk chemii organicznej odciągała ona wielu chemików od pracy nad rozwiązywaniem istotnie ważnych problemów budowy i reaktywności związków chemicznych.

Teoria rezonansu rozpowszechniła się w chemii organicznej, nieorganicznej, fizycznej, a nawet w biologicznej, co wywarło bardzo niekorzystny wpływ na rozwój tych nauk.

Uczeni radzieccy wykazali bezpodstawność tej teorii z punktu widzenia naukowego, jej idealistyczny, machistowski charakter oraz praktyczną bezpłodność. Gdy w niektórych krajach kapitalistycznych teoria rezonansu nadal uważana jest za ostatnie słowo nauki, w ZSRR, jak to wykazała przeprowadzona w czerwcu 1951 r. dyskusja ogólnozwiązkowa, została całkowicie odrzucona.

Wraz z teorią rezonansu uczeni radzieccy odrzucili teorię mezomerii, która swój rozwój zawdzięcza w głównej mierze pracom Ingolda.

Od dawna już znany był fakt, że związki organiczne zawierające w swych cząsteczkach wiązania sprzężone ujawniają szereg szczególnych własności fizycznych i chemicznych.

Przyczyną tych własności jest wzajemny wpływ atomów, którego nie uwidoczniają zwykłe wzory strukturalne. Tak np. we wzorach tych nie znajduje odbicia fakt, że wszystkie trzy wiązania między węglem i tlenem w jonie węglanowym są jednakowe, że własności zasadowe grupy aminowej aniliny, a w jeszcze większym stopniu — acetamidu, są znacznie osłabione itp. Angielski chemik Ingold, zamiast wyjaśnić tego rodzaju własności realnie istniejącym wpływem wzajemnym atomów, ucieka się do różnych idealistycznych koncepcji. Rozpatrując np. problem budowy benzenu przyjmuje on, że rzeczywisty stan cząsteczki jest rezultatem „zwyrodnienia elektronowego” (rezultatem „uśrednienia”) dwóch „struktur niezaburzonych” (strukturom tym przypisuje wzory, analogicznie do struktur rezonansowych I i II na str. 138).

Budowę oraz aromatyczne własności benzenu tłumaczy Ingold tym „zwyrodnieniem”; w podobny sposób wyjaśnia budowę i własności innych cząsteczek.

Ponieważ w rzeczywistości stany wyrażane przez „niezaburzone struktury” Ingolda nie istnieją, to jest rzeczą oczywistą, że nie istnieje również zjawisko „zwyrodnienia”, warunkujące rzekomo szczególne własności, budowę i reaktywność cząsteczek. Po ukazaniu się teorii rezonansu Ingold przyjął ją jako „pewny fundament teoretyczny” koncepcji mezomerii. Od tego czasu w chemii organicznej mamy właściwie do czynienia z jednolitą koncepcją „rezonansu-mezomerii”. Można z łatwością zauważyć, że „niezaburzone struktury” Ingolda są identyczne z „rezonansowymi strukturami” Paulinga oraz że teoria Ingolda, interpretująca w sposób idealistyczny koncepcję wpływu wzajemnego atomów, w istocie niczym nie różni się od teorii rezonansu.

CHARAKTERYSTYCZNE WŁASNOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH I CECHY SZCZEGÓLNE REAKCJI ORGANICZNYCH

Liczba związków organicznych jest nadzwyczaj wielka. Odnaczają się one wielką różnorodnością i na skutek tego przy wszelkich uogólnieniach napotyka się pewną liczbę wyjątków. Niemniej jednak szereg ogólnych i charakterystycznych własności tych związków odróżnia je od związków nieorganicznych.

Prawie wszystkie związki organiczne, z wyjątkiem stosunkowo nielicznych (np. czterochloru węgla, perfluoroparafiny), są palne. Sole nieorganiczne z reguły nie są ciałami palnymi.

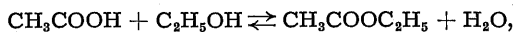
Związki organiczne są to zazwyczaj gazy, ciecze lub niskotopliwe ciała stałe; temperatury topnienia ogromnej większości substancji organicznych leżą w przedziale względnie niewysokich temperatur (od pokojowej do 400°). Sole nieorganiczne natomiast mają bardzo wysokie temperatury topnienia.

Jako przykłady substancji typowo nieorganicznej i typowo organicznej można przyjąć chlorek sodu i chlorek etylu. Ciężary cząsteczkowe tych związków są w przybliżeniu jednakowe (58,46 i 64,52):

NaCl		C ₂ H ₅ Cl	
temp. topn.	800°	temp. topn.	-138,7°
temp. wrz.	1454°	temp. wrz.	12,2°

Tak wyraźne różnice we własnościach fizycznych związków organicznych i nieorganicznych są wywołane różnicami ich budowy: związki nieorganiczne są zazwyczaj zbudowane jonowo*, a związki organiczne — kowalencyjnie.

Cechy szczególne budowy związków organicznych jako związków kowalencyjnych wyrażają się nie tylko w ich własnościach fizycznych, lecz także i we własnościach chemicznych. Na przykład reakcje związków nieorganicznych (elektrolitów) w roztworach wodnych przebiegają z wielką szybkością, praktycznie momentalnie, natomiast reakcje związków organicznych, np.



przebiegają znacznie wolniej. Drugą cechą charakterystyczną reakcji organicznych jest to, że rzadko przebiegają ilościowo. Gdy reakcje zobojętniania, strącania, utleniania i redukcji substancji nieorganicznych przebiegają ilościowo, w reakcjach organicznych za dobrą wydajność uważa się 85—90% wydajności teoretycznej.

Typowo nieorganiczne związki reagują w postaci jonów, tworzących się na skutek dysocjacji elektrolitycznej. Fakt ten jest przyczyną wielkiej

* Znamy jednak dużą liczbę związków nieorganicznych, nieelektrolitów zbudowanych kowalencyjnie.

szybkości reakcji nieorganicznych, ponieważ czas reakcji określa liczba zderzeń przeciwnie naładowanych jonów w jednostce czasu, a liczba ta wynosi w przybliżeniu 10^{11} zderzeń na sekundę.

Aby zrozumieć przyczyny powolnego przebiegu reakcji związków organicznych, kowalencyjnie zbudowanych, należy najpierw wyjaśnić mechanizm tych reakcji.

Przebieg reakcji chemicznych w ogólnym przypadku określają dwa czynniki: zmiana swobodnej energii układu i szybkość procesu. Pierwszy czynnik jest czynnikiem termodynamicznym, drugi — kinetycznym.

W przypadku reakcji praktycznie nieodwracalnych decydujące znaczenie ma czynnik kinetyczny. Dlatego często zdarza się, że na skutek większej szybkości reakcji w kierunku mniej korzystnym pod względem termodynamicznym kierunek ten przeważa wśród innych możliwych kierunków reakcji.

W przypadku reakcji odwracalnych i przebiegających dostatecznie szybko głównym czynnikiem jest czynnik termodynamiczny, gdyż położenie równowagi nie zależy od szybkości jej ustalania się, lecz jest określone stosunkiem stałych szybkości reakcji przebiegających w obydwu kierunkach.

W przypadku reakcji odwracalnych i przebiegających powoli znaczenie mają oba czynniki.

Reakcje organiczne tylko we względnie rzadkich przypadkach dochodzą do stanu równowagi; na skutek tego wyniki złożonych procesów częściej określa kinetyka reakcji składowych niż termodynamika. Jednak w ogólnym przypadku oba czynniki w dość znacznym stopniu wpływają na przebieg procesu, co w dużej mierze utrudnia badanie oraz interpretację przebiegu reakcji chemicznych.

Zgodnie z podstawowym, przybliżonym równaniem kinetyki reakcji chemicznych

$$k = PZ \cdot e^{-E/RT}$$

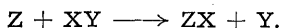
stała szybkości k jest funkcją temperatury T , liczby zderzeń Z reagujących cząsteczek, czynnika prawdopodobieństwa P oraz energii aktywacji E (R — stała gazowa, e — zasada logarytmów naturalnych). Z badań termochemicznych wynika, że energia aktywacji związków organicznych jest w większości przypadków mniejsza od energii ich dysocjacji na jony*.

* Podobne zjawisko występuje również w reakcjach niektórych kowalencyjnie zbudowanych związków nieorganicznych. Na przykład energia dysocjacji HJ na atomy wynosi 70 kcal/mol (energia dysocjacji na jony jest jeszcze większa), a energia aktywacji reakcji $2HJ \xrightarrow[\text{rozkład}]{\text{termiczny}} H_2 + J_2$ (w fazie gazowej) wynosi zaledwie 44 kcal/mol.

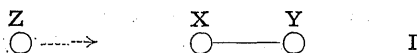
Tak więc reakcje organiczne przebiegają zazwyczaj nie przez stadium tworzenia wolnych jonów, lecz w inny sposób.

Pewne wyobrażenie o przyczynach tych charakterystycznych własności reakcji organicznych daje teoria *stanu przejściowego*, czyli kompleksu aktywnego.

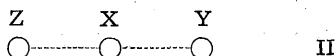
Teoria stanu przejściowego może być przedstawiona na przykładzie dwucząsteczkowej reakcji wymiany



W przypadku oddziaływania czynnika Z na cząsteczkę XY możliwe są najrozmaitsze zderzenia tych dwóch cząsteczek. Jednak reakcja chemiczna może nastąpić tylko w tym przypadku, jeśli Z zbliża się do cząsteczki XY wzdłuż jej osi (lub pod nieznacznymi kątami względem tej osi) z kierunku przeciwnego położeniu Y



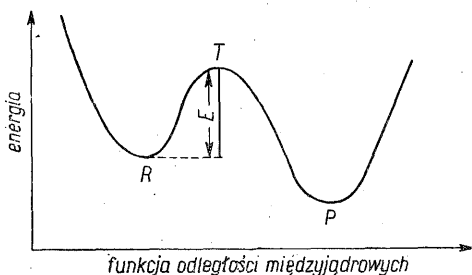
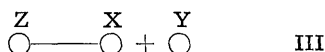
W określonym momencie zbliżenia się tych dwóch cząstek, pomiędzy Z i X powstaje słabe wiązanie, przy czym jednocześnie wiązanie XY zostaje rozluźnione



W tym stanie X jest już w pewnym stopniu związane z Z , mimo że wiązanie z Y nie zostało jeszcze zerwane. Taki stan nosi nazwę *stanu przejściowego* lub *kompleksu aktywnego*.

Ponieważ dla osiągnięcia takiego stanu przy zbliżaniu cząstek Z i XY konieczne jest dostarczenie układowi energii, w szczególności na rozluźnienie wiązania $X-Y$, więc stan przejściowy jest scharakteryzowany położeniem i wielkością maksimum na krzywej przedstawiającej stan energetyczny omawianego układu (rys. 15).

Przy dalszym zbliżaniu Z i X tworzy się pomiędzy nimi wiązanie kowalencyjne, a wiązanie X z Y zostaje ostatecznie zerwane

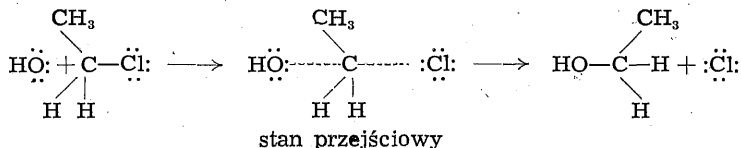


Rys. 15.

Procesowi temu towarzyszy zmniejszenie się energii reagującego układu. Punkt R na krzywej (rys. 15) odpowiada energii takiego układu, w którym Z i XY (I) są od siebie oddalone, punkt P — analogicznemu układo-

wi ZX i Y (III), punkt *T* odpowiada energii stanu przejściowego (II). Różnica pomiędzy energią stanu przejściowego (*T*) a energią układu pierwotnego (*R*) stanowi energię aktywacji (*E*) danej reakcji. Wynika z tego, że energia aktywacji jest energią konieczną do przeprowadzenia dwóch reagujących cząsteczek w stan kompleksu aktywnego.

Z punktu widzenia powyższych poglądów reakcja organiczna, np. działanie alkaliów na chlorek etylowy, przebiega w sposób następujący:



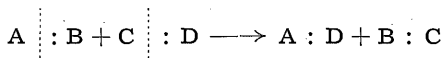
Należy zaznaczyć, że stan przejściowy jest zawsze układem nietrwałym. Stanowi temu odpowiada maksimum na krzywej energetycznej, toteż nie można uważać takiego układu za związek pośredni. Dowolnemu pośredniemu związkowi chemicznemu, nawet najmniej trwałemu, odpowiada pewne względne minimum energii. Przejście od tego minimum w stan końcowy wymaga ponownego pokonania pewnej bariery energetycznej (drugie maksimum — drugi stan przejściowy). Związki pośrednie są rzeczywistymi związkami chemicznymi, natomiast układ w stanie przejściowym nie jest związkiem chemicznym w zwykłym znaczeniu tego słowa; dlatego nie można do niego stosować pojęć i prawidłości odnoszących się do rzeczywistych związków chemicznych — takich jak wartościowość, stałość odległości między atomami i kątów między wartościami itd.

Z wyjątkiem szeregu przypadków specjalnych zasadnicze znaczenie w reakcjach organicznych ma energia aktywacji *E*. Wartość *E* znajduje się w wykładniku potęgi podstawowego równania kinetyki i dlatego wywiera decydujący wpływ na szybkość reakcji, przy czym względnie małe zmiany *E* zmieniają szybkość reakcji wielokrotnie.

Należy zaznaczyć, że rachunkowy aparat teorii stanu przejściowego znajduje się obecnie na niskim poziomie, tak że nie może być nawet mowy o wyliczeniu energii aktywacji z dokładnością, która pozwalałaby wytlumaczyć (nie mówiąc już w ogóle o przewidywaniu) przewagę jednych reakcji chemicznych nad innymi możliwymi. W związku z tym jedynym obecnie sposobem wnioskowania o czynnikach określających energię aktywacji różnych reakcji, np. reakcji organicznych przebiegających równolegle, jest czysto jakościowe porównanie budowy kompleksów aktywnych tych reakcji i porównawcza ocena ich energii.

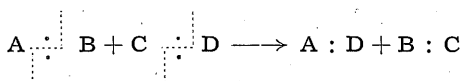
Jako dalsze rozwinięcie podstawowych założeń teorii budowy chemicznej, dotyczących zależności reaktywności substancji organicznych od ich budowy, wprowadzono w chemii organicznej pojęcie reakcji heterolitycznych i homolitycznych.

Reakcje heterolityczne cechuje takie przerwanie wiązań substancji reagujących, przy którym para elektronowa tworząca wiązanie kowalencyjne pozostaje w całości przy jednym z dwóch atomów uprzednio związanych ze sobą, np.



Szczególnym przypadkiem reakcji heterolitycznych są *reakcje jonowe*, przebiegające nie przez stadium kompleksu aktywnego, lecz z wytworzeniem wolnych jonów jako kinetycznie niezależnych cząstek.

Reakcje homolityczne cechuje przerwanie wiązania chemicznego przebiegające z jednoczesnym rozdzieleniem pary elektronowej tworzącej wiązanie kowalencyjne, np.

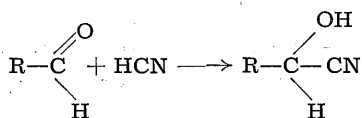


Szczególnym przypadkiem reakcji homolitycznych są *reakcje wolnorodnikowe*, przebiegające z udziałem wolnych rodników jako kinetycznie niezależnych cząstek.

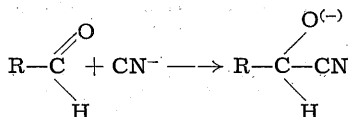
Reakcje heterolityczne, w ich liczbie również reakcje przebiegające przez stadium tworzenia swobodnych jonów organicznych, występują bardzo często. Do nich należy, jak się wydaje, większa część znanych obecnie reakcji organicznych, np. przebiegające w obecności kwaśnych i zasadowych katalizatorów reakcje estryfikacji i hydrolizy, przyłączanie chlorowców do olefin w rozpuszczalnikach polarnych, przyłączanie cyjanowodoru i szeregu innych związków do aldehydów i ketonów oraz różne prototropowe przemiany tautomeryczne i in.

Należy zaznaczyć, że ogromna większość organicznych reakcji heterolitycznych, w tej liczbie i reakcji jonowych, przebiega znacznie wolniej niż jonowe reakcje nieorganiczne.

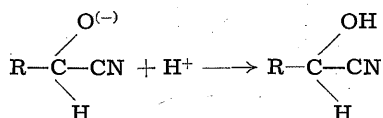
Przyczyna tego zjawiska stanie się jasna, gdy rozpatrzymy np. reakcje aldehydów z cyjanowodem



Jak stwierdzono, pierwsze stadium tej reakcji polega na przyłączeniu anionu CN^- do atomu węgla grupy karbonylowej aldehydu



W tym stadium reakcji anion działa nie na kation, lecz na cząsteczkę obojętną; na skutek tego reakcja przebiega wolniej niż reakcje, w których udział biorą wyłącznie jony. Tak więc, mimo że drugie stadium reakcji cyjanohydrynowej, w którym do anionu przyłącza się proton



przebiega praktycznie momentalnie, to jednak jako całość przyłączenie HCN do aldehydów lub ketonów przebiega względnie powoli.

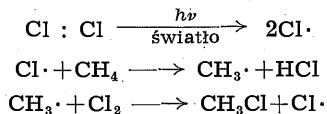
Powolny przebieg większości jonowych reakcji organicznych w porównaniu z jonowymi reakcjami nieorganicznymi tłumaczy się właśnie tym, że reakcje te przechodzą przez stadium oddziaływania jonu na cząsteczkę obojętną.

Wyjaśnienie istoty reakcji homolitycznych, a w szczególności reakcji przebiegających z udziałem wolnych rodników, odegrało ważną rolę w rozwoju teorii budowy chemicznej*. Okazało się, że wiele reakcji organicznych, a mianowicie: rozkład związków dwuazowych, rozkład nadtlenu, reakcje chlorowania i nitrowania parafin oraz węglowodorów alicyklicznych, jak również reakcje utleniania tych związków za pomocą nadtlenu i szeregu innych — przebiegają z udziałem wolnych rodników.

Wolne rodniki są z zasady bardziej aktywne niż cząsteczki, zawierające parzystą liczbę elektronów walencyjnych. Reagują one łatwo nie tylko między sobą (rekombinacja i dysmutacja), lecz głównie z cząsteczkami niezdisocjowanymi, tworząc przy tym nowy wolny rodnik, który z kolei reaguje z cząsteczką itd.

Tak więc wolny rodnik, gdy raz powstanie, zapoczątkowuje *łańcuch* przemian, który zostaje przerwany dopiero na skutek rekombinacji rodników lub w jakiś inny sposób.

Prostym przykładem organicznej reakcji łańcuchowej może być reakcja chlorowania metanu; reakcja ta przebiega pod wpływem światła:



itd.**

* Do chwili obecnej w większości przypadków nie wyjaśniono jeszcze, czy reakcja homolityczna przebiega przez stadium tworzenia cząsteczek kinetycznie niezależnych (wolnych rodników), czy też rodniki przechodzą z jednej cząsteczki do drugiej wewnątrz kompleksu aktywnego.

** Wytworzony CH_3Cl ulega dalszemu chlorowaniu według tego samego mechanizmu, tworząc CH_2Cl_2 , następnie CHCl_3 i wreszcie CCl_4 . Wszystkie parafiny i ich pochodne reagują według tego samego mechanizmu.

Rozwój badań nad reakcjami przebiegającymi z udziałem rodników jest wielkim osiągnięciem współczesnej nauki i istotnym uzupełnieniem i rozszerzeniem teorii budowy chemicznej. Ten dział nauki w głównej mierze zawdzięcza swój rozwój pracom fizyków i chemików radzieckich, a jego źródła również są związane z pracami uczonych rosyjskich i radzieckich, którzy pierwsi zauważyli i zrozumieli ważną rolę nietrwałych produktów pośrednich w reakcjach chemicznych. Na przykład *Bach* stworzył nad-tlenkową teorię reakcji utleniania, w której uwidoczniła została rola substancji pośrednich; *Sziłow* stwierdził w swych klasycznych badaniach reakcji sprzężonych i autokatalitycznych, przebiegających w roztworach substancji nieorganicznych, że substancje pośrednie odgrywają w reakcjach chemicznych wyjątkowo ważną rolę. Obecnie teorię reakcji łańcuchowych rozwija *Sjemionow* i inni badacze. Na przykład *Sjemionow* opracował m. in. teorię rozgałęzionych reakcji łańcuchowych*.

Teoria reakcji łańcuchowych przyczyniła się do obalenia zbyt uproszczonych poglądów na wiele reakcji organicznych jako na łatwiej lub trudniej zachodzące — podczas zderzenia dwóch cząsteczek — bezpośrednie przegrupowania wiązań i tym samym dała klucz do wyjaśnienia mechanizmu dużej liczby reakcji organicznych.

ZNACZENIE TEORII BUDOWY CHEMICZNEJ BUTLEROWA DLA ROZWOJU CHEMII ORGANICZNEJ I PRZEMYSŁU SYNTEZY ORGANICZNEJ

Teoria budowy chemicznej, stworzona przez *Butlerowa*, już od 90 lat jest tą niezawodną pochodnią, która oświecila chemikom drogi badań.

Do rozwoju tej teorii przyczyniło się w ogromnej mierze wielu wybitnych chemików rosyjskich, przede wszystkim: *Markownikow*, *Zajcëw*, *Wagner*, *Konowałow*, *Diemjanow*, *Reformacki*, *Kiżnierz*, *Czugajew*, *Faworski*, *Zjelinski* i in. Prace tych uczonych przyczyniły się do ugruntowania teorii budowy chemicznej i przekształcenia jej w naukowy fundament całej chemii organicznej.

Teoria budowy chemicznej stała się naukową podstawą przemysłu chemicznego organicznego, którego rozwój stawiał z kolei przed teorią nowe zadania.

Szczególnie cenne rezultaty dały badania w dziedzinie chemii węglowodorów — tradycyjnej dziedzinie prac chemików rosyjskich; przede wszyst-

* Dokładniej teorię reakcji łańcuchowych omówiono w pracy *N. N. Sjemionow*, *Reakcje łańcuchowe w chemii: Учен. зап., зesz. 6, 673 (1951); зesz. 6, 641 (1952).*

kim należy tu wymienić prace Butlerowa, Markownikowa oraz ich uczniów: Konowałowa, Gustawsona, Faworskiego, Diemjanowa, Kiżniera i in.

Podczas badań węglowodorów odkryto i szeroko stosowano metody katalitycznego uwodorniania i odwodorniania, izomeryzacji katalitycznej, przekształcania pierścieni z ich zwiększaniem lub zmniejszaniem, procesy cyklizacji przez odwodornianie itp. Opracowanie tych metod jest przede wszystkim zasługą Zjelinskiego i jego uczniów (Namietkin, Bałandin, Kazanski i in.).

Wybitną rolę w rozwoju chemii związków nienasyconych odegrały badania Faworskiego i jego uczniów (Lebiediew, Krasuski, Nazarov i in.) w dziedzinie chemii acetyleny, przemian wzajemnych węglowodorów nienasyconych, kondensacji acetyleny ze związkami karbońlowymi, z alkoholami itp.

Na podstawie prac Lebiediewa w zakresie chemii węglowodorów dienowych powstał w Związku Radzieckim pierwszy na świecie wielki przemysł kauczuku syntetycznego.

Szczególnie szeroko rozwinęły się w czasach radzieckich badania w dziedzinie związków metaloorganicznych i w ogóle związków organicznych różnych pierwiastków. Kontynuując badania Butlerowa, Zajcewa, Reformackiego, Szorygina w tej dziedzinie, radzieccy uczeni Arbuzow, Niesmiejajow, Koczczukow, Knunjan i in. opracowali wiele nowych metod syntezy i odkryli wiele oryginalnych reakcji związków organicznych różnych pierwiastków; prace ich miały duże znaczenie pod względem teoretycznym i praktycznym. Pomyślnie rozwijała się również chemia związków aromatycznych, opierająca się na potężnej bazie przemysłowej — przemyśle koksochemicznym, stworzonym w latach władzy radzieckiej. Dzięki temu powstał w krótkim czasie przemysł barwników syntetycznych, który w Rosji carskiej właściwie nie istniał. Wielkie znaczenie dla rozwoju tej gałęzi przemysłu miały prace Kiżniera, Ilinskiego, Poraj-Koszica, Woróżcowa, Rodionowa i ich uczniów.

Poważne sukcesy osiągnięto w chemii alkaloidów, do której rozwoju przyczyniły się prace szkoły Cziczibabina i Oriechowa. Świadczy o tym fakt, że w ciągu ostatnich tylko 20 lat Oriechow i jego szkoła wydzielili i opisali 65 nowych alkaloidów (na całym świecie w ciągu 130 lat opisano 600 alkaloidów).

Chemicy radzieccy osiągnęli wspaniałe wyniki w pracy nad rozwojem przemysłu chemiczno-farmaceutycznego oraz przemysłu witamin i antybiotyków, jak również w dziedzinie chemii związków heterocyklicznych, ciał białkowych itd.

Prace uczonych radzieckich wywarły decydujący wpływ na rozwój chemicznych metod przeróbki ropy naftowej i stały się podstawą, na której zbudowano w ZSRR potężną bazę przemysłu wielkiej syntezy organicznej.

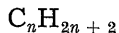
Pomyślny rozwój chemii organicznej i przemysłu chemicznego dostarczył obszernego materiału faktycznego, na podstawie którego wzbogaca się i rozwija teoria budowy chemicznej. Obok tego do rozwoju teorii budowy przyczynia się pogłębienie naszej wiedzy o budowie atomów i cząsteczek.

Nieustannie rozwijając się teoria budowy chemicznej Butlerowa pozostaje nadal niezawodną podstawą rozwoju współczesnej chemii organicznej.

Część pierwsza

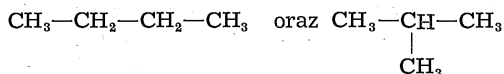
ZWIĄZKI ACYKLICZNE
(ALIFATYCZNE, CZYLI TŁUSZCZOWE)

WĘGLOWODORY NASYCONY (PARAFINY, CZYLI ALKANY)

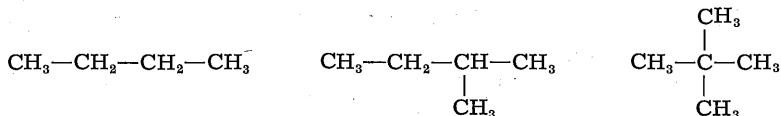


Węglowodory nasycone szeregu alifatycznego są homologami najprostszego spośród wszystkich węglowodorów — metanu. Widzieliśmy już poprzednio, że zamieniając kolejno atomy wodoru w węglowodorach na jednowartościowy rodnik $-CH_3$, zwany *metylem*, otrzymuje się szereg homologiczny węglowodorów, rozpoczynający się od metanu CH_4 , przy czym każdy następny człon szeregu różni się pod względem składu od poprzedniego o jeden atom węgla i dwa atomy wodoru, tj. o CH_2 (*grupe metylenową*). Ta różnica składu, występująca również we wszystkich innych szeregach homologicznych, nosi nazwę *różnicy homologicznej*.

Tak więc otrzymujemy szereg homologiczny o wzorze ogólnym C_nH_{2n+2} . Wszystkie człony tego szeregu, zaczynając od czwartego, mogą w przypadku identycznego składu różnić się budową, którą wyrażają różne wzory strukturalne. Tak np. czwarty człon szeregu, mający skład C_4H_{10} , może istnieć w postaci dwóch izomerów, dwóch związków o różnej budowie:



Dla piątego członu C_5H_{12} możliwe są już trzy izomery:



Dla każdego następnego członu możliwa jest coraz to większa liczba izomerów. Tak np. dla węglowodoru o składzie $C_{13}H_{28}$ możliwe jest istnienie 802 izomerów, dla $C_{14}H_{30}$ — już 1858 izomerów, dla węglowodoru $C_{20}H_{42}$ — 366 319 izomerów itd.

Dla obliczenia liczby izomerów nie można wyprowadzić żadnego wzoru ogólnego (jak to np. ma miejsce w przypadku wzoru dla n -tego członu dwumianu Newtona), który wyrażałby liczbę mogących istnieć izomerów (N), w zależności od liczby atomów węgla (n). Obliczenie możliwe jest jedynie przez zastosowanie tzw. *wzorów rekurencyjnych*, dzięki którym można obliczyć liczbę izomerów węglowodoru zawierającego $(n+1)$ atomów węgla, gdy znana jest liczba izomerów poprzedniego homologu, o n atomach węgla.

Słownictwo. Każdy człon szeregu homologicznego metanu (wraz ze wszystkimi izomerami) ma specjalną nazwę o końcówce *an*. Rdzenie nazw

pierwszych czterech izomerów są przypadkowe. Węglowodór CH_4 nazwany został *metanem*, C_2H_6 — *etanem*, C_3H_8 — *propanem*, C_4H_{10} — *butanem*. Nazwy dalszych homologów wywodzą się od greckich liczebników: C_5H_{12} — *pentan*, C_6H_{14} — *heksan*, C_7H_{16} — *heptan* itd., z tym wyjątkiem, że nazwa węglowodoru C_9H_{20} — *nonan* — wywodzi się od liczebnika łacińskiego, a w nazwie węglowodoru $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ — *undekan* — występuje zarówno element łaciński, jak i grecki.

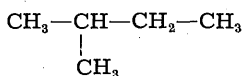
Dla odróżnienia poszczególnych izomerów według nazw stosuje się różne sposoby. Przede wszystkim mamy więc „węglowodory normalne“, czyli węglowodory o „prostych“ łańcuchach węglowych, tzn. takich, w których żaden z atomów węgla nie jest związany z większą od 2 liczbą innych atomów węgla. Budowę węglowodorów normalnych można wyrazić za pomocą wzoru ogólnego



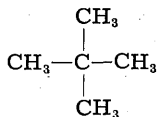
Pozostałe izomery noszą nazwę „izowęglowodorów“ lub też węglowodorów o łańcuchach „rozgałęzionych“. Na przykład z dwóch izomerów butanu jeden nazywamy normalnym butanem (często pisze się *n-butan**), drugi — izobutanem.

Dla odróżnienia izomerycznych węglowodorów celowe jest stosowanie nazw, które zawierają nazwy rodników alkilowych wchodzących w skład cząsteczki danego węglowodoru. Nazwy rodników tworzy się z nazw węglowodorów przez zamianę końcówki *-an* na *-yl*, np. CH_3 — *metyl*, C_2H_5 — *etyl* itd**. Wyjątek stanowi rodnik C_5H_{11} , dla którego przyjęła się nazwa *amyl* (zamiast pentyl). Rodniki tego typu noszą ogólną nazwę *alkilów*.

Zgodnie z powyższymi zasadami słownictwa jeden spośród izomerycznych pentanów, o budowie



nazywamy dwumetyloetylometanem, inny



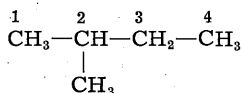
— czterometylometanem, ponieważ pierwszy węglowodór można traktować jako metan, w którym dwa atomy wodoru zostały zastąpione przez metyle i jeden przez etyl, drugi zaś węglowodór — jako metan,

* Zgodnie ze słownictwem przyjętym przez Polskie Normy oznaczenie „n“ przed nazwą węglowodoru jest zbędne (przyp. tłum.).

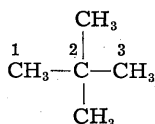
** Po spółgłoskach *g*, *k* i *l* należy pisać *i*, np. *allil* (przyp. red. wydania polskiego).

w którym wszystkie cztery atomy wodoru zostały zastąpione przez metyle.

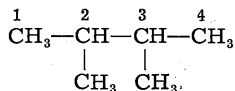
Słownictwo genewskie*. Bardzo celowe okazało się zastosowanie słownictwa opracowanego przez specjalną konferencję przedstawicieli towarzystw chemicznych, która odbyła się w 1892 r. w Genewie, skąd też pochodzi nazwa słownictwa genewskiego (lub naukowego). W słownictwie tym dla węglowodorów normalnych pozostawiono ich stare nazwy, natomiast nazwy węglowodorów izomerycznych wyprowadza się od nazwy węglowodoru normalnego, któremu odpowiada w danej cząsteczce najdłuższy łańcuch atomów węgla. Wymieniając rodniki znajdujące się na miejscu atomów wodoru w takim węglowodorze normalnym numeruje się kolejno atomy węgla, z którymi związane są te rodniki, licząc od początku normalnego łańcucha węglowego. Tak np. jeden z dwóch izomerycznych pentanów — dwumetyloetylometan



nazywamy według słownictwa genewskiego 2-metylobutanem, drugi zaś — czterometylometan

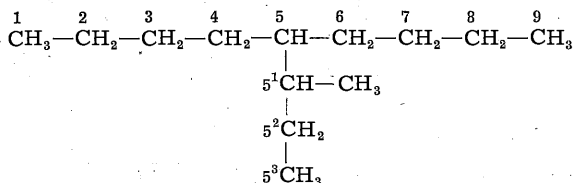


nazywamy 2,2-dwumetylopropanem; heksan o budowie



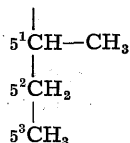
nazywamy 2,3-dwumetylobutanem.

W przypadku jeszcze bardziej rozgałęzionej budowy, np. w tridekanie



* Reguły słownictwa przyjęte w Genewie zostały następnie uzupełnione i w pewnej mierze zmienione przez uchwały Komitetu Reformy Słownictwa Chemii Organicznej w Liège w 1930 r. Na tych uchwałach oparte są zasady słownictwa obowiązujące w języku polskim, przyjęte przez Plenum Wydziału III PAN w dniu 17.XI.1952 r. (przyp. red. wydania polskiego).

traktuje się rozgałęziony łańcuch boczny



jako rodnik propyl, w którym atom wodoru zamieniony jest na metyl, co znajduje swój wyraz w nazwie metopropyl; tak więc omawiany tridekan należy nazwać 5¹-meto-5-propylnonanem*.

Sposoby otrzymywania. Jak już wspomniano, każda grupa związków organicznych odznacza się pewnymi specyficznymi cechami budowy. Wiemy również, że od budowy zależą własności fizyczne i chemiczne substancji. Stąd też substancje należące do tej samej grupy związków powinny mieć wiele wspólnych lub też regularnie zmieniających się, wraz ze zmianą składu, własności fizycznych i chemicznych. Lecz nie tylko własności fizyczne i reakcje chemiczne, tzn. stan obecny i „przyszłość” substancji o zbliżonej budowie powinny mieć dużo wspólnego; „przeszłość” takich substancji, tzn. sposoby ich otrzymania z substancji należących do innych grup, powinna mieć również wiele momentów wspólnych.

Ogólne sposoby otrzymywania alifatycznych węglowodorów nasyconych można podzielić na trzy grupy.

I. Otrzymywanie ze związków zawierających w cząsteczce *tę samą liczbę* atomów węgla, co w otrzymywanym węglowodorze.

II. Otrzymywanie ze związków o *mniej* liczbie atomów węgla w cząsteczce; takie sposoby można nazwać *syntetycznymi*.

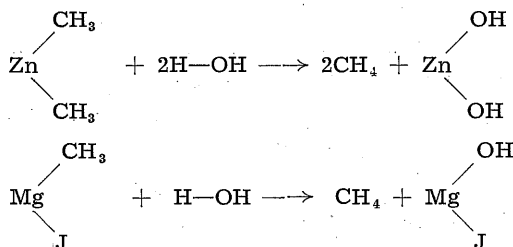
III. Otrzymywanie ze związków o *większej* liczbie atomów węgla w cząsteczce; sposoby te należą do typu reakcji *degradacji* cząsteczek.

I. Otrzymywanie ze związków o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

1. Otrzymywanie z pochodnych przez wprowadzenie wodoru na miejsce podstawnika. Otrzymywanie węglowodorów ze związków o tej samej liczbie atomów węgla, lecz zawierających oprócz węgla i wodoru inne atomy lub grupy, tzn. otrzymywanie węglowodorów z ich pochodnych, polega oczywiście na zamianie tych atomów czy też grup na atomy wodoru. Inaczej mówiąc, reakcje tego typu można traktować jako reakcje *redukcji*. Zamiana omawianych atomów lub grup na wodór zachodzi w różnych związkach organicznych z różną łatwością. Na przykład w związkach organicznych tego typu, co

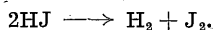
* Zgodnie z zasadami słownictwa przyjętego przez PKN nazwa tego węglowodoru brzmi 5-propyl-(5¹-metylo)-nonan (przyp. red. wydania polskiego).

związki cynkoorganiczne lub magnezoorganiczne, atomy metalu mogą być łatwo zamienione na atomy wodoru już pod działaniem wody:

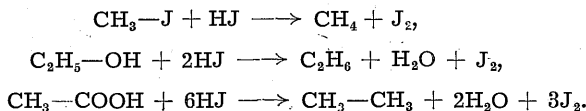


Inne związki organiczne wymagają działania silnych reduktorów.

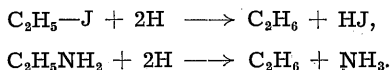
Jak wykazał Berthelot (1868), szczególnie energicznie redukuje substancje organiczne kwas jodowodorowy (przy ogrzewaniu) dzięki swej zdolności do dysocjacji na wodór i jod



Wodór w chwili powstawania (*in statu nascendi*) działa niezwykle silnie redukująco. Sposób ten pozwala zredukować na węglowodory nawet tak trudno ulegające redukcji substancje, jak kwasy organiczne, co można przykładowo zilustrować następującymi równaniami:



Wodór w stanie gazowym w zwykłej temperaturze jest substancją nieczynną. Gdy chcemy, aby wodór działał redukująco, należy stosować go w chwili powstawania ze związków (np. cynk lub amalgamat sodu i kwas solny). W tym przypadku reakcje sprowadzają się do bezpośredniej wymiany różnych atomów i grup na wodór, np.



2. Otrzymywanie z węglowodorów nienasyconych. Do grupy reakcji polegających na redukcji należą również reakcje otrzymywania węglowodorów nasyconych z nienasyconych, tzn. z takich, które zawierają podwójne i potrójne wiązania. W tym przypadku następuje bezpośrednie przyłączenie atomów wodoru (reakcja uwodornienia), np.



Reakcje te zachodzą również pod działaniem takich środków redukujących, jak np. kwas jodowodorowy, lecz mogą też przebiegać z wodorem

cząsteczkowym. Jednakże w tym ostatnim przypadku na skutek pasywności wodoru w zwykłej temperaturze niezbędna jest obecność katalizatorów.

Najsilniejszymi katalizatorami reakcji redukcji są metale grupy platyny, w stanie drobno sproszkowanym, zwłaszcza sama platyna (Fokin*), a w większym jeszcze stopniu pallad. W obecności tych metali wodór łatwo reaguje nawet w zwykłej temperaturze.

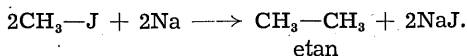
Niezwykłe ważne znaczenie miało odkrycie dokonane przez francuskich uczonych Sabatiera i Senderensa. Wykazali oni (1905 r.), że w reakcji przyłączania wodoru jako aktywny katalizator może służyć drobno sproszkowany nikiel w temperaturze powyżej 100°. Obecnie oprócz niklu metalicznego stosuje się do tego celu również tlenek niklu, drobno sproszkowaną miedź, tlenek cynku i szereg innych katalizatorów. Bardzo aktywnym katalizatorem reakcji redukcji wodorem jest tzw. nikłowy katalizator szkieletowy („nikiel Raneya”); otrzymuje się go ze stopu niklu z glinem przez wylugowanie glinu roztworem wodorotlenku sodowego.

3. Otrzymywanie z ketonów. Duże rozpowszechnienie osiągnęła obecnie reakcja Kizniera, pozwalająca otrzymywać węglowodory z odpowiednich ketonów (poprzez hydrazony, patrz str. 234).

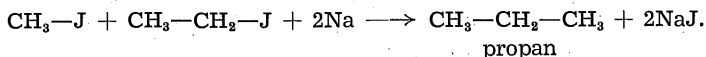
II. Otrzymywanie ze związków o mniejszej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

1. Otrzymywanie z halogenków alkilów. Jedną z najważniejszych syntetycznych reakcji otrzymywania węglowodorów nasyconych polega na działaniu sodu na halogenki alkilów (reakcja Wurtza** — Fittiga). Mechanizm tej reakcji szczegółowo zbadał Szorygin (str. 319).

Na skutek działania sodu na związek zawierający chlorowec następuje oderwanie chlorowca, a dwa rodniki alkilowe łączą się tworząc cząsteczkę węglowodoru



Można wziąć do reakcji dwa różne chlorowcoalkany, np.

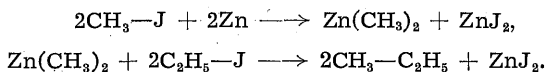


* Sergiusz Aleksiejewicz Fokin (1865—1917), od 1909 r. profesor Politechniki Dońskiej, od 1913 r. profesor Politechniki Kijowskiej. Zmarł w czasie pracy w swojej pracowni. Odkrył sposób uwodorniania związków nienasyconych w fazie ciekłej. Opracował pierwszą techniczną metodę uwodorniania tłuszczów.

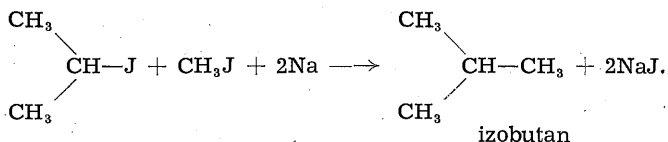
** Charles Adolphe Wurtz (1817—1884), chemik francuski, uczeń Liebiga. Oprócz syntezy węglowodorów zajmował się badaniem amin pierwszorzędowych, glikolu etylenowego i pokrewnych substancji.

Analogicznie reagują chlorowcoalkany również z niektórymi innymi metalami.

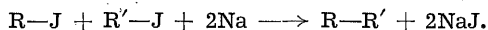
W przypadku stosowania innych metali reakcję można rozdzielić na dwa stadia: a) tworzenie się związków metaloorganicznych i b) działanie na nie związkami chlorowcowymi, co prowadzi do powstania węglowodoru na drodze syntetycznej:



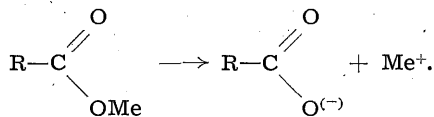
Reakcja Wurtza ma duże znaczenie nie tylko dla otrzymania węglowodorów, lecz również dla wyjaśnienia ich budowy. Dobierając związki chlorowcowe o odpowiednich rodnikach można otrzymać węglowodory o dowolnej budowie, np.



Oznaczając jednowartościowe rodniki alkilowe literą R można przedstawić równanie reakcji Wurtza w najbardziej ogólnej formie

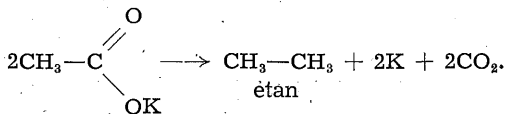


2. Elektroliza soli jednozasadowych kwasów organicznych. Podczas elektrolizy sole jednozasadowych kwasów organicznych ulegają rozpadowi na jony



Jon metalu traci na elektrodzie ładunek i działa na wodę tworząc wodór i wodorotlenek, natomiast jon reszty kwasowej utraciwszy swój ładunek rozpada się na wolny rodnik R• i dwutlenek węgla CO₂, przy czym dwa wolne rodniki R• łączą się na cząsteczkę R—R (reakcja Kolbego*).

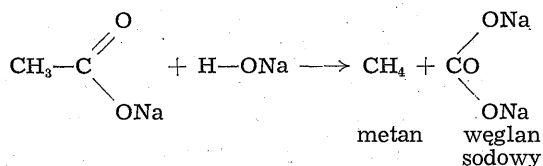
Zgodnie z tym, podczas przepuszczania prądu elektrycznego przez roztwór octanu potasowego zachodzi następująca reakcja:



* Adolf Wilhelm Herman Kolbe (1818—1884), chemik niemiecki, znany ze swych prac poświęconych elektrolizie soli kwasów tłuszczowych. Opracował metodę otrzymywania kwasu salicylowego z fenolu i dwutlenku węgla.

III. Otrzymywanie ze związków o większej liczbie atomów węgla w cząsteczce (reakcje degradacji).

Spośród reakcji otrzymywania węglowodorów nasyconych, którym towarzyszy rozerwanie łańcucha węglowodorowego, najważniejsza jest reakcja polegająca na stapianiu soli jednozasadowych kwasów nasyconych z wodorotlenkami alkalicznymi. Reakcja przebiega według równania



Własności fizyczne. Według teorii budowy chemicznej Butlerowa własności fizyczne substancji uzależnione są od jej składu i budowy. Na przykładzie węglowodorów nasyconych po raz pierwszy spotykamy się ze zmianą własności fizycznych w ramach szeregu homologicznego.

Cztery pierwsze człony szeregu homologicznego metanu są gazami (por. tabl. 1). Sam metan jest gazem trwałym, skraplającym się dopiero w temp. $-161,6^\circ$. Temperatura wrzenia każdego następnego homologu jest wyższa niż poprzedniego. Pentan i następujące po nim węglowodory normalne są cieczeniami, przy czym temperatura wrzenia homologów zajmujących środkowe położenia w szeregu zmienia się, wraz ze zwiększeniem się ciężaru cząsteczkowego przy przejściu do następnego homologu, w przybliżeniu o $25-30^\circ$. Ta różnica homologiczna temperatur wrzenia zmniejsza się stopniowo wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego.

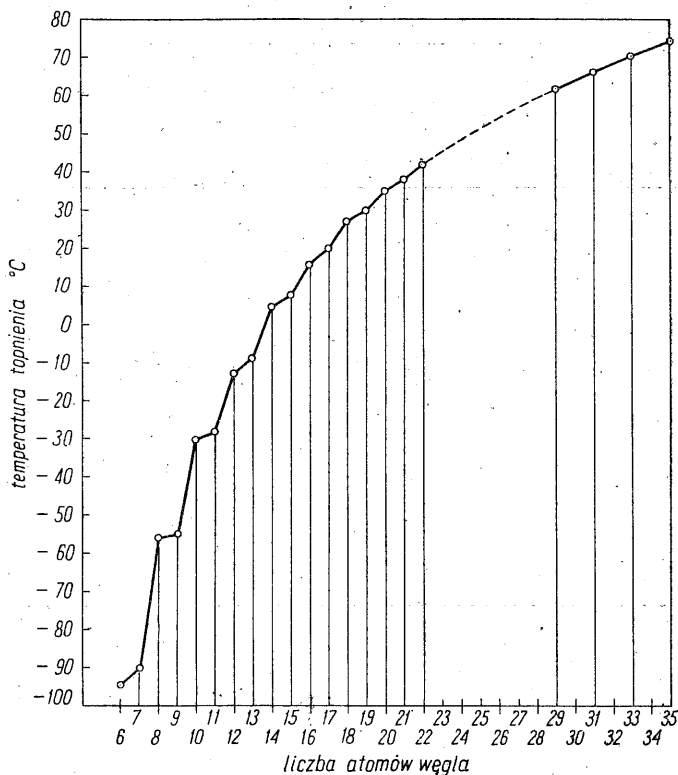
Gęstość węglowodorów w temperaturach wrzenia zwiększa się początkowo szybko, później coraz wolniej, od 0,416, w przypadku metanu, do wartości nieco większej od 0,78.

Temperatura topnienia węglowodorów normalnych wzrasta w szeregu homologicznym powoli. Począwszy od węglowodoru $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ wszystkie wyższe homologi są w temperaturze pokojowej substancjami stałymi. Prawidłowość zmian temperatury topnienia węglowodorów normalnych ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego (a więc ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce) przedstawiono na rysunku 16.

Prawidłowość zmian pewnych własności uwydatnia się szczególnie wyraźnie, gdy przelicza się je nie na gram substancji, lecz na gramocząsteczkę. Tak np. objętość cząsteczkowa, będąca iloczynem objętości właściwej $\left(\frac{1}{\text{cięż. własc.}}\right)$ i ciężaru cząsteczkowego, tzn. wartość $\frac{M}{d}$, zmienia się prawidłowo przy przejściu od każdego homologu poprzedniego do następnego o wartość zbliżoną przeciętnie do 17. Podobnie można też obliczyć molowe ciepło spalania węglowodorów nasyconych dodając do

molowego ciepła spalania metanu, wynoszącego 212 kcal, wartość 158 kcal na każdą grupę CH_3 (różnica homologiczna).

Temperatury wrzenia wszystkich izoalkanów są niższe niż normalnych alkanów, przy tym są tym niższe, im bardziej rozgałęziony jest łańcuch węglowy. Daje się to np. zauważyć przy porównaniu temperatur wrzenia trzech izomerycznych pentanów. Natomiast temperatura topnienia jest najwyższa dla izomerów zawierających najbardziej rozgałęziony łańcuch węglowy. Można zilustrować to na przykładzie oktanu: spośród wszystkich izomerycznych oktanów jedynie sześciometyloetan $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ jest ciałem stałym już w zwykłej temperaturze (temp. topn. 104°).



Rys. 16. Zależność temperatury topnienia normalnych węglowodorów parafinowych od liczby atomów węgla w cząsteczce

Własności chemiczne. Węglowodory szeregu metanu są w zwykłej temperaturze nieczynne chemicznie, dlatego właśnie otrzymały one nazwę *parafin* (z łac. *parum affinis* — pozbawiony powinowactwa). W zwykłej temperaturze większość odczynników chemicznych na te węglowodory nie działa w ogóle lub też działa bardzo powoli. W niezbyt wysokich tem-

Tablica 1

Węglowodory nasycone

Nazwa	Wzór	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczyn- nik załama- nia n_D^{20}
Metan	CH_4	-182,5	-161,6	0,416*	—
Etan	CH_3-CH_3	-182,8	-88,6	0,546*	—
Propan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-187,6	-42,1	0,508 ($d_{15,6}^{15,6}$)**	—
Butan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	-138,3	-0,5	0,584 ($d_{15,6}^{15,6}$)**	—
Izobutan	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	-159,4	-11,7	0,563 ($d_{15,6}^{15,6}$)**	—
Pentan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	-129,8	36,07	0,626	1,3575
Izopentan (2-metylobutan)	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-159,9	27,9	0,620	1,3537
Neopentan (czterometylometan lub 2,2-dwumetylopropan)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	-16,6	9,5	0,613 (d_4^0)	1,3513(n_D)
Heksan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	-95,3	68,7	0,660	1,3749
Neoheksan (2,2-dwumetylobutan)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-99,7	49,7	0,649	1,3876
Heptan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	-90,6	98,5	0,684	1,3838
Oktan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	-56,8	125,7	0,703	1,3974
2,2,3-Trójmetrylopentan	$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-112,3	109,8	0,716	1,4029
2,2,4-Trójmetrylopentan (izooktan)	$(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	-107,4	99,2	0,692	1,3915

Nonan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	-53,6	150,8	0,718	1,4056
Dekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	-29,7	174,0	0,730	1,4120
Undekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	-25,6	195,9	0,737	1,4151
Dodekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	-9,7	216,2	0,749	1,4219
Tridekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	-5,3	235,5	0,756	1,4255
Tetradekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$	5,8	253,6	0,763	1,4289
Pentadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$	10,0	270,5	0,765	1,4313
Heksadekan (cektan)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	18,0	287,1	0,774	1,4345
Heptadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	21,9	303	0,776***	—
Oktadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	28,0	317	0,776***	—
Nonadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$	31,8	332	0,777***	—
Elkozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	36,4	205 (15 mmHg)	0,777***	—
Henekoza	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$	40,4	215 (13 mmHg)	0,778***	—
Dokoza	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$	44,4	224,5	0,778***	—
Trikoza	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$	47,7	234	0,778***	—
Tetrakoza	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$	51,1	243	0,778***	—
Pentakoza	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{23}-\text{CH}_3$	59,5	270	0,779***	—
Triakontan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_3$	66,5	—	—	—
Hentriakontan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{25}-\text{CH}_3$	68,1	302	0,781	—
Dotriakontan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$	70,0	310	—	—
Tetratriakontan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{27}-\text{CH}_3$	73,0	—	0,781***	—
Pentatriakontan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_3$	74,7	391	0,782***	—
Hektan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{29}-\text{CH}_3$	115,2	—	—	—

* w temperaturze wrzenia

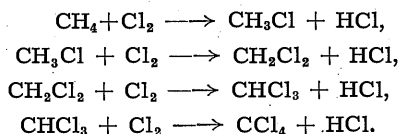
** w stanie ciekłym, pod ciśnieniem

*** w temperaturze topnienia.

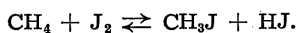
peraturach zachodzi tylko niewiele reakcji prowadzących do wymiany atomów wodoru na różne inne atomy lub grupy (*reakcje metalepsji, podstawienia*). W wyniku tych reakcji otrzymuje się pochodne odpowiednich węglowodorów.

W przypadku parafin reakcje przyłączania nie mogą w ogóle zachodzić ze względu na nasycony charakter wszystkich wiązań atomów węgla.

1. Działanie chlorowców. Ważną reakcją węglowodorów parafinowych jest reakcja chlorowcowania. Pod działaniem światła węglowodory te mogą wymieniać kolejno atomy wodoru na atomy chlorowca (por. str. 146 i nast.), np.:



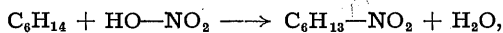
W reakcjach tych chlor działa energiczniej niż inne chlorowce. Najtrudniej reaguje jod, przy czym reakcja nie dochodzi tu do końca, gdyż podczas jej przebiegu w przypadku np. działania jodu na metan tworzy się jodowodór, który reaguje z jodkiem metylowym dając z powrotem metan i jod (reakcja odwracalna)



Dla doprowadzenia reakcji do końca należy ze środowiska reakcji stale usuwać tworzący się jodowodór (np. przez dodawanie tlenku rtęciowego lub kwasu jodowego).

2. Działanie kwasu azotowego. W zwykłej temperaturze kwas azotowy prawie zupełnie nie działa na węglowodory parafinowe, natomiast w temperaturze podwyższonej działa głównie utleniająco (str. 166). Częściowo jednak, jak to wykazał Konowalow* (1889), kwas azotowy działa również „nitrująco”; szczególnie dobrze przebiega *reakcja nitrowania* z rozcieńczonym kwasem azotowym w temperaturze podwyższonej i pod zwiększonym ciśnieniem.

Reakcję nitrowania wyraża następujące równanie:



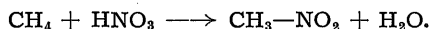
co oznacza, że jeden z atomów wodoru zostaje zamieniony przez grupę NO_2 (grupę nitrową), przy czym wydziela się woda.

Przebieg tej reakcji w dużym stopniu uzależniony jest od budowy węglowodoru: najłatwiej wymianie na grupę nitrową ulega wodór w ugrupowaniu CH (które zawarte jest w pewnych tylko izomerach), trudniej w CH_2 , a najtrudniej w $-\text{CH}_3$.

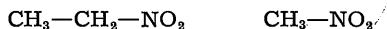
* Michał Iwanowicz Konowalow (1865—1906), uczeń Markownikowa. Od 1896 r. był profesorem Moskiewskiej Akademii Rolniczej; od 1899 r. pracował w Politechnice Kijowskiej.

Parafiny dość łatwo ulegają nitrowaniu w fazie gazowej, pod działaniem dwutlenku azotu lub par kwasu azotowego w temp. 150—475°; częściowo zachodzi wtedy również utlenienie.

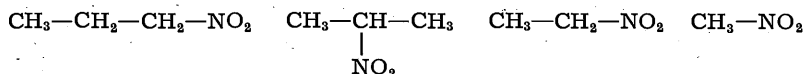
Podczas nitrowania metanu tworzy się prawie wyłącznie nitrometan



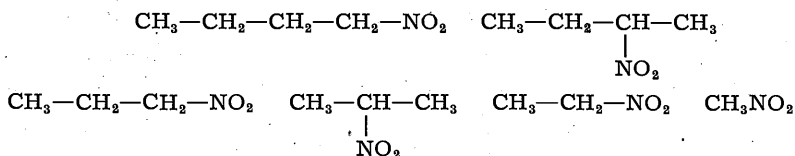
Następne homologe dają mieszaninę różnych nitroparafin, co jest rezultatem przebiegającej jednocześnie reakcji rozkładu. Podczas nitrowania etanu powstaje nitroetan i nitrometan:



Z propanu tworzy się mieszanina następujących nitroparafin:

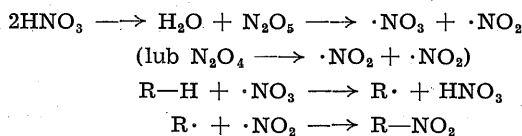


Z butanu (normalnego) powstaje mieszanina:

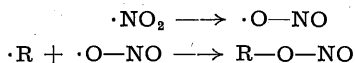


Obecnie nitrowanie parafin w fazie gazowej przeprowadza się na skalę przemysłową.

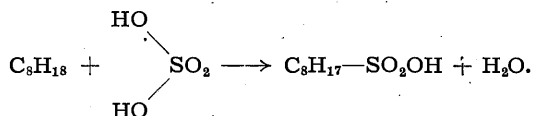
Procesy nitrowania parafin w fazie gazowej w wysokich temperaturach przebiegają najprawdopodobniej (Titow) z udziałem wolnych rodników (str. 365):



Jako produkty uboczne mogą tworzyć się tu estry kwasu azotawego (str. 220):



3. Działanie kwasu siarkowego. Kwas siarkowy w zwykłej temperaturze nie działa na parafiny, a w wysokiej temperaturze działa utleniająco. Podczas łagodnego ogrzewania dymiącego kwasu siarkowego z węglowodorami parafinowymi (zwłaszcza z węglowodorami o budowie rozgałęzionej, zawierającymi grupę CH) można otrzymać kwas sulfonowy (*reakcja sulfonowania*)



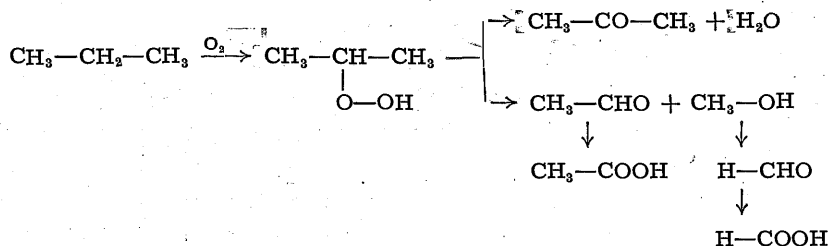
4. Działanie tlenu i środków utleniających. W zwykłej temperaturze tlen oraz inne środki utleniające, nawet tak energiczne, jak kwas chromowy i nadmanganian potasu, nie działają prawie wcale na węglowodory parafinowe. W wyższej temperaturze silne środki utleniające zaczynają powoli działać na węglowodory, przy czym jedno z wiązań między atomami węgla zostaje rozerwane, a cząsteczka rozpada się na części, które ulegają utlenieniu na kwasy organiczne. Kwasy te zawierają w cząsteczce zawsze mniejszą liczbę atomów węgla niż wyjściowy węglowodór, tzn. reakcje utleniania są zawsze reakcjami rozpadu (*degradacji*) cząsteczki węglowodorowej.

Tlen w stanie gazowym w zwykłej temperaturze nie działa na parafiny zupełnie lub prawie zupełnie. W wysokiej temperaturze węglowodory zaczynają się palić, przy czym cząsteczka organiczna ulega całkowitemu rozkładowi tworząc dwutlenek węgla i wodę.

Dopiero stosunkowo niedawno zbadano działanie tlenu i powietrza na alkanyny (głównie stałe) w temperaturach umiarkowanych, w których proces utleniania przebiega dość szybko, lecz nie prowadzi do zapłonu. Okazało się, że również i w tym przypadku następuje rozkład cząsteczek węglowodorów, prowadzący do powstania substancji zawierających tlen, głównie kwasów organicznych.

Obecnie utlenianie mieszaniny wyższych stałych węglowodorów nasyconych — utlenianie parafiny (str. 171) — stosuje się na wielką skalę w przemyśle, w celu otrzymywania kwasów tłuszczowych.

Ostatnio zyskuje znaczenie w przemyśle tzw. regulowane (prowadzone w stosunkowo niskich temperaturach) utlenianie tlenem lub powietrzem niższych węglowodorów nasyconych: metanu, etanu, propanu i butanu. W procesie tym powstają mieszaniny alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów; prawdopodobnie tworzą się tu przejściowo najprostsze związki nadtlenowe. Na przykład na skutek utlenienia propanu mogą powstać następujące związki:



5. Działanie wysokiej temperatury (patrz również str. 364). Dotychczas działanie wysokiej temperatury na węglowodory parafinowe, jak również na wiele innych substancji organicznych nie zostało w wystarczającym stopniu zbadane.

Metan rozkłada się w temperaturze powyżej 1000° prawie całkowicie na węgiel i wodór. Oprócz tego powstają niewielkie ilości etylenu i acetyleny; substancji tych tworzy się więcej pod zmniejszonym ciśnieniem. Wraz z dalszym podnoszeniem temperatury zawartość etylenu spada do zera, natomiast zawartość acetyleny wzrasta. Tak np. w temp. 1200° i pod ciśn. 100 mmHg powstaje 4% etylenu i 2,5% acetyleny, a w temp. 1500° i pod ciśn. 50 mmHg — 14% acetyleny.

Nieco późniejsze badania (1931 r.) wykazały, że przemiany metanu przebiegające w wysokich temperaturach są reakcjami kontaktowymi, zachodzącymi pod działaniem np. szkła; jeśli natomiast nie ma wpływów kontaktowych, to nawet w temp. 1000° następuje jedynie reakcja (odwracalna) tworzenia się acetyleny



Etan ulega rozkładowi w temp. około 1000° dając wodór, etylen i acetylen; dalsze ogrzewanie prowadzi do zwęglenia z jednoczesnym tworzeniem się węglowodorów aromatycznych.

Bardziej złożone węglowodory również ulegają rozkładowi w temperaturze powyżej 1000° , przy czym powstaje głównie węgiel (koks) i wodór. W temp. $450\text{--}550^{\circ}$ złożone węglowodory ulegają przemianie chemicznej, zwanej *procesem krakowania*. Przemiana ta polega na tym, że niektóre wiązania między atomami węgla zostają rozerwane i cząsteczki rozpadają się na części. W rezultacie powstaje mieszanina węglowodorów o mniejszych cząsteczkach, zarówno szeregu parafinowego, jak też nienasyconych oraz cyklicznych. W temp. $550\text{--}650^{\circ}$ proces krakowania, noszący nazwę *pirolizy*, wywołuje dużo głębsze zmiany w cząsteczkach. Podczas pirolizy powstaje duża ilość zwęglonej masy (koks) i najprostszych, lotnych węglowodorów zarówno nasyconych, jak i nienasyconych oraz mieszanina ciekłych węglowodorów, w której przeważają węglowodory aromatyczne. Na wynik krakowania i pirolizy wywiera wpływ ciśnienie, obecność katalizatorów (metali i ich tlenków) oraz czas trwania ogrzewania. Przy dłuższym ogrzewaniu tworzy się więcej cyklicznych węglowodorów, a mniej nienasyconych.

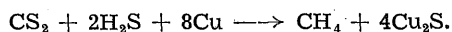
Jeśli pirolizę lub krakowanie wyższych węglowodorów prowadzi się w atmosferze wodoru, zwłaszcza pod zwiększonym ciśnieniem i w obecności katalizatorów (np. tlenku żelazowego), to powstaje wtedy mieszanina węglowodorów, w której przeważają węglowodory parafinowe (Bergius).

Metan CH_4 zwany jest często gazem błotnym, gdyż stanowi główną część składową gazów palnych, powstających w bagnach podczas gnicia szczątków roślinnych (celulozy) bez dostępu powietrza. Poza tym nosi on również nazwę *gazu kopalnianego*, gdyż tworzy się pod ziemią podczas po-

wolnego rozkładu węgla kamiennego i czasem występuje w dużych ilościach w kopalniach; powstawanie mieszanin metanu z powietrzem może stać się przyczyną niebezpiecznych eksplozji. Duże ilości metanu rozpuszczone są w ropie naftowej; na terenach, gdzie występują pokłady ropy naftowej, często wydobywa się on nad powierzchnię ziemi. Metan zawarty jest również w gazie świetlnym.

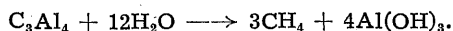
Ogromne ilości metanu znajdują się w niektórych pokładach gazów naturalnych. Obecnie znajdują się w eksploatacji m. in. pokłady znajdujące się w pobliżu Saratowa, z których gaz kierowany jest rurociągiem do Moskwy. Stolica Ukrainy — Kijów — zaopatrywana jest w gaz występujący na Ukrainie Zachodniej.

Ze względu na znaczenie metanu, jako substancji podstawowej niezwykle ważnego szeregu związków organicznych, chemicy poświęcili wiele czasu na opracowanie metod syntetycznego otrzymywania go z pierwiastków. Po raz pierwszy otrzymano metan przepuszczając przez rurki dwusiarczek węgla (który można łatwo syntetyzować z pierwiastków) i siarkowodor nad ogrzaną miedzią (Berthelot*, 1856)



Dopiero znacznie później (1897 r.) okazało się, że łącząc bezpośrednio węgiel i wodór w temp. 1200° można otrzymać metan jako jedyny produkt reakcji; w obecności niklu reakcja ta przebiega z dobrą wydajnością w znacznie niższej temperaturze (475°).

Metan można otrzymać przez działanie wodą na węgiel glinu



Jest to jedna z najdogodniejszych metod otrzymywania metanu w laboratorium. Otrzymuje się go również przez redukcję wodorem tlenku (lub dwutlenku) węgla w obecności metalicznego niklu w temp. 250—400°. Poza tym dla otrzymywania metanu można skorzystać z jednej z ogólnych metod otrzymywania węglowodorów; w pracowniach często otrzymuje się go przez stapianie octanu sodowego z ługiem sodowym.

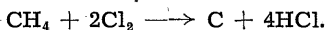
Metan jest gazem pozbawionym barwy i zapachu; słabo rozpuszcza się w wodzie, nieco lepiej w alkoholu. W 100 objętościach wody rozpuszcza się w temp. 20° około 3,3 objętości metanu, a w temp. 0° — około 5,5 objętości. Metan jest gazem trwałym; jego temperatura krytyczna wynosi -82,1° przy 45,8 atm. Pali się bładoniebieskim płomieniem.

* Marcellin Pierre Eugène Berthelot (1827—1907), jeden z najwybitniejszych francuskich chemików-organików i fizykochemików. Przeprowadził wiele systematycznych pierwiastkowych syntez prostych związków organicznych. Duże znaczenie mają jego prace z dziedziny termochemii.

Przepuszczany przez rozżarzone rury, jak również poddawany iskrowym wyładowaniom elektrycznym metan ulega rozkładowi na wodór i węgiel tworząc jednocześnie pewną ilość bardziej złożonych węglowodorów (etan, etylen, acetylen, benzen, naftalen).

Przepuszczając mieszaninę metanu z powietrzem przez ogrzane rury zawierające rozmaite katalizatory można otrzymywać jako produkty utlenienia metanu alkohol metylowy i aldehyd mrówkowy.

Pod wpływem światła rozproszonego chlor i brom podstawiają atomy wodoru w metanie tworząc związki: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 i CCl_4 . Pod wpływem promieni słonecznych, jak również na skutek zapalenia mieszaniny metanu i chloru następuje wydzielenie się węgla i tworzy się chlorowódór



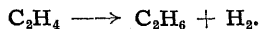
Niektóre własności fizyczne metanu są opisane w tablicy 1.

Etan C_2H_6 , podobnie jak metan, zawarty jest w ropie naftowej, a czasem znajduje się w gazach wydobywających się na powierzchnię ziemi na terenach naftowych. Wchodzi on również w skład gazu świetlnego, otrzymywanego przez suchą destylację węgla kamiennego. W laboratorium etan otrzymuje się zazwyczaj przez redukcję jodku etylowego pyłem cynkowym w roztworze alkoholowym



lub przez elektrolizę octanu sodowego.

Etan jest gazem bezbarwnym; pali się słabo świecącym płomieniem. Może być skroplony już w temp. 4° pod ciśn. 46 atm. W wodzie nie rozpuszcza się prawie wcale; 1 objętość bezwodnego alkoholu rozpuszcza 1,5 objętości etanu. W temp. 575° etan rozkłada się, bez udziału katalizatorów, na etylen i wodór



ROPA NAFTOWA I PRODUKTY JEJ PRZEROBU

Jak już wspomniano, niższe, lotne węglowodory omawianego szeregu są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie i znajdują się także wśród produktów suchej destylacji najrozmaitszych substancji organicznych, toteż występują zawsze w gazie świetlnym (oczyszczony gaz świetlny zawiera zazwyczaj około: 50% wodoru, 34% metanu, 8% tlenku węgla, 4% węglowodorów nienasyconych, 4% azotu i 1% dwutlenku węgla).

Głównym źródłem naturalnym węglowodorów parafinowych jest *ropa naftowa*. Bardzo duże ilości węglowodorów parafinowych zawiera ropa pensylwańska (USA). Za pomocą destylacji frakcjonowanej wydzielono z niej wiele ciekłych homologów metanu, będących przeważnie mieszaninami izomerów; niższe homologi (pentan—oktan) mają przeważnie budowę normalną.

Nisko wrzące frakcje ropy groźnieńskiej składają się również w przeważającej części z węglowodorów parafinowych, gdy tymczasem ropa wydobywana w Baku zawiera duże ilości węglowodorów alicyklicznych, a niektóre ropy uralskie — również dużo węglowodorów aromatycznych.

Najniżej wrzące destylaty ropy naftowej (zazwyczaj nie wyżej niż 150—170°) noszą nazwę *benzyny*. Za pomocą destylacji frakcjonowanej wyodrębnia się z nich frakcje, znajdujące różne zastosowanie praktyczne: jako paliwo, zwłaszcza dla silników spalinowych (główne zastosowanie), jako rozpuszczalniki itp.

Gatunki benzyny rozróżnia się na podstawie: gęstości, granic temperatury wrzenia i ilości destylatu otrzymanych w określonych przedziałach temperatur oraz według własności przeciwstukowych i in.

Lekkie benzyny, o gęstości 0,64—0,66 i temperaturze wrzenia podstawowej części w granicach 40—70°, noszą nazwę *eteru naftowego*.

Średnie benzyny mogą różnić się bardzo znacznie gęstością i temperaturą wrzenia w zależności od celu, któremu mają służyć. Stosuje się je m. in. jako rozpuszczalniki, przy czym najczęściej używa się wtedy benzyny o temp. wrz. 70—120° i gęstości około 0,70. Do tego samego celu używa się też *ciężkich benzyn* o gęstości w granicach 0,73—0,77.

Ze względu na wielkie zużycie benzyny jako materiału pędnego do samochodów, samolotów itp. duże jej ilości otrzymuje się z wyższych frakcji ropy za pomocą krakowania (str. 364). W Niemczech, ze względu na brak pokładów ropy, rozwinęła się produkcja benzyny z produktów suchej destylacji węgla brunatnego oraz ze smoły pogazowej, otrzymywanej w procesie suchej destylacji węgla kamiennego w *niskich temperaturach*.

Obecnie duże znaczenie jako materiał pędny do silników traktorowych ma nafta (kerozyna), która zawiera frakcje wrzące w granicach temp. 150—300° (czasem z domieszką frakcji wrzących nieco wyżej). Poza tym nafta wciąż jeszcze używana jest do oświetlania mieszkań.

Frakcje destylujące bez rozkładu w temperaturach wyższych niż nafta noszą nazwę *olejów solarowych*. Oleje solarowe można za pomocą różnych metod przetworzyć w benzynę. Po olejach solarowych destylują z ropy oleje smarowe.

Za pomocą destylacji z parą wodną, z frakcji wrzących powyżej 300° otrzymuje się *wazelinę*, która jest gęstą mieszaniną ciekłych i stałych

węglowodorów. Poza tym wyodrębnia się z ropy woskowatą mieszaninę stałych węglowodorów parafinowych, zwaną *parafiną*. Szczególnie dużo parafiny zawiera ropa z niektórych terenów naftowych Związku Radzieckiego (z wyspy Czeleken na Morzu Kaspijskim, z Groznego i in.). Duże ilości parafiny otrzymuje się także przez suchą destylację łupków bitumicznych i węgla brunatnego.

Część ropy naftowej nie destylująca bez rozkładu nosi nazwę *mazutu* lub „pozostałości podestylacyjnej ropy“. Mazut znajduje zastosowanie (w dużych ilościach) jako paliwo płynne oraz do produkcji olejów smarowych.

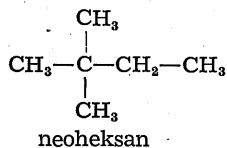
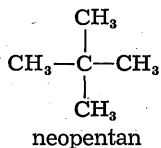
W przyrodzie występują również pokłady stałych węglowodorów parafinowych w postaci *wosku ziemnego* lub *ozokerytu*, stosowanego w stanie oczyszczonym pod nazwą *cerezynty*, która topi się w temperaturze wyższej niż parafina. Szczególnie godne uwagi są złoża ozokerytu położone w okolicach Borysławia w obwodzie drohobyckim. Pokłady ozokerytu występują również w okolicy Noworosyjska, na Kaukazie i na wyspie Czeleken. Ropa groźnieńska zawiera duże ilości węglowodorów o wysokiej temperaturze topnienia, które można wyodrębnić z niej za pomocą wymrażania, po oczyszczeniu mieszanina ta niczym nie różni się od cerezynty.

MATERIAŁY PĘDNE

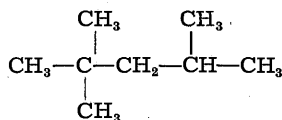
Benzyny różnego pochodzenia mogą zachowywać się w silnikach spalinowych w różny sposób.

Dążąc do maksymalnego zwiększenia mocy silnika, przy jak najmniejszych jego rozmiarach i masie, należy w miarę możliwości zwiększyć stopień sprężenia mieszanki benzynowo-powietrznej w cylindrze. Jednakże w szybkobieżnych silnikach czterosłownikowych, o elektrycznym zapłonie, daje się przy tym często zauważyć nieprawidłowy zapłon i spalanie mieszanki (detonacja, stuk). Moc silnika zmniejsza się. Silnik zaczyna „stuknąć“.

Okazało się, że zjawisko to uzależnione jest od składu paliwa, gdyż węglowodory o różnej budowie użyte w charakterze materiału pędnego zachowują się w różny sposób. Najgorsze okazały się węglowodory o budowie normalnej. Jako wzorzec dla paliwa o dużej skłonności do stuków przyjęto normalny heptan. Im bardziej rozgałęziony jest łańcuch węglowy węglowodoru parafinowego, tym korzystniej przebiega proces jego spalania w silniku i tym większy stopień sprężania mieszanki udaje się zastosować. Tak więc izoparafiny, które zawierają trzeciorzędowy atom węgla, mają lepsze własności od parafin normalnych; jeszcze lepsze pod tym względem są *neoparafiny* (parafiny zawierające czwartorzędowe atomy węgla), np. neopentan i neoheksan



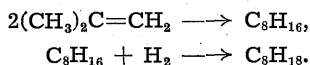
Szczególnie cenne własności przeciwstukowe ma jeden z oktanów o następującej budowie:



Oktan ten (2,2,4-trójmetrylopentan, niezbyt szczęśliwie nazwany izooktanem) przyjęto jako substancję wzorcową dla dobrego paliwa silnikowego. Miesza się go w różnych proporcjach z heptanem i porównuje się zachowanie otrzymanych mieszanek z zachowaniem się badanej benzyny podczas pracy silnika. Jeżeli np. mieszanka zawierająca 70% izooktanu zachowuje się w ten sam sposób, co badana benzyna, to mówi się wówczas, że benzyna ta ma liczbę oktanową 70 (liczbę oktanową izooktanu przyjęto za 100, a liczbę oktanową heptanu za zero).

Obecnie wymaga się zazwyczaj, aby benzyna lotnicza miała liczbę oktanową nie mniejszą od 90*.

2,2,4-Trójmetrylopentan (izooktan) otrzymuje się w przemyśle przez uwodornienie produktu *dimeryzacji* (złączenia się ze sobą dwóch cząsteczek) izobutyleny, nienasyconego węglowodoru, źródłem którego są gazy powstające w procesie krakowania lub pirolizy:



2,2,4-Trójmetrylopentan jest cieczą wrzącą w temp. 99,3°; gęstość $d_4^{20} = 0,692$.

Drugim węglowodorem o liczbie oktanowej 100 jest 2,2,3-trójmetrylobutan, zwany *tryptanem*. Węglowódor ten również otrzymuje się na skalę przemysłową. Jest to ciecz wrząca w temp. 80,9°; gęstość $d_4^{20} = 0,690$.

Heptan jest cieczą wrzącą w temp. 98,5°; gęstość $d_4^{20} = 0,684$.

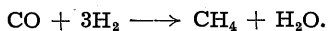
Czysty heptan można otrzymać syntetycznie lub też z przeróbki żywicy niektórych gatunków sosny amerykańskiej *Pinus Jeffreyi* i *Pinus sabiniana*. Wyodrębnia się go też przez destylację z ropy naftowej lub z benzyny syntetycznej (str. 173).

W przeciwieństwie do paliwa stosowanego w silnikach czterotaktowych ciężkie paliwo do silników Diesla (dwutaktowych) jest tym lepsze, im łatwiej zapala się przy sprężaniu. Dlatego przyjęto tu za substancję wzorcową dla dobrego paliwa węglowódor normalny — *cetan* $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Własności badanego paliwa porównuje się z własnościami mieszanki cetanu i metylonaftalenu (węglowódor aromatyczny) i określa jego jakość *liczbą cetanową*.

Cetan wrze w temp. 287,5°, topi się w temp. około 18°; gęstość w temperaturze topnienia wynosi 0,775.

SYNTEZA WĘGLOWODORÓW Z TLENKU WĘGLA I WODORU

Sabatier przepuszczając mieszaninę tlenku węgla i wodoru w temp. 250° nad drobno sproszkowanym niklem otrzymał metan



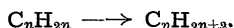
* Dla zwiększenia liczby oktanowej paliwa często dodaje się niewielkie ilości roztworu czteroetylu ołowiu $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ w bromku etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Od 1924 r. Fischer i Tropsch zbadali przebieg tej reakcji bardziej szczegółowo, zarówno pod ciśnieniem zwiększonym, jak i pod atmosferycznym. Okazało się, że pod ciśn. 100—200 atm i w temp. do 400° tworzy się mieszanina składająca się głównie z substancji zawierających tlen, wśród których przeważają alkohole (str. 194); mieszaninę tę nazwano *syntolem*.

Pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze około 200° w obecności katalizatorów zawierających zredukowany nikiel, kobalt lub żelazo tworzą się węglowodory:



Przeważająca część pozostałych węglowodorów nienasyconych ulega dalszemu uwodornieniu na węglowodory nasycone



W wyniku tych reakcji powstaje mieszanina węglowodorów — *benzyna syntetyczna*.

W procesie tworzenia się benzyny syntetycznej wydziela się ciepło w ilości około 44 kcal na mol CO. W przemyśle zasadniczą trudność stanowi konieczność odprowadzenia ciepła, gdyż podwyższenie temperatury zmienia od razu przebieg procesu powodując tworzenie się metanu.

W przypadku normalnie przebiegającej syntezy otrzymuje się niewielkie ilości metanu, 8—10% frakcji lotnej propanowo-butanowej, około 45% benzyny lekkiej, o temp. wrzenia do 150°, około 30—35% benzyny ciężkiej, destylującej w temp. do 350° i wreszcie około 10% stałych parafin częściowo wyodrębnianych z benzyny ciężkiej, a częściowo osiadających i gromadzących się na katalizatorze.

Benzyne syntetyczna zawiera głównie alkany o łańcuchach nierozgałęzionych, toteż jej liczba oktanowa jest niezadowalająca; z tego powodu poddaje się ją dalszej przeróbce.

UPLYNNIANIE PALIWA STAŁEGO

Węgle kopalniane składają się w przeważającej części z wielkocząsteczkowych związków organicznych, będących złożonymi węglowodorami wielopierścieniowymi lub ich pochodnymi. Pod wpływem wysokiej temperatury (400—500°) związki te mogą ulec rozkładowi — *krakingowi*. Jeśli proces przebiega w obecności wodoru i odpowiednich katalizatorów, to produkty krakowania, zawierające węglowodory nienasycone i aromatyczne, zostają uwodornione, w wyniku czego tworzą się ciekłe węglowodory nasycone. Proces ten nosi nazwę *uwodorniania rozpadowego*.

Węgiel przeznaczony do upłynnienia miele się starannie i otrzymany drobny proszek miesza się z olejem ciężkim, otrzymywanym przy rozdzielaniu produktów upłynniania. Powstałą pastę, do której zazwyczaj dodaje się jeszcze żelaza jako katalizatora, przenosi specjalna pompa do komory-autoklawu, do której wprowadza się też wodór. Uwodornienie przebiega w temp. 450—500° pod ciśn. 200—300 atm.

Proces jest ciągły. Uwodornioną masę rozdziela się przez destylację na produkty lotne, benzynę oraz olej lekki i średni. Reszta podestylacyjna zawiera olej ciężki; po oddzieleniu od niego węgla (pozostałość materiału wyjściowego) i popiołu zostaje on ponownie wykorzystany do otrzymywania pasty węglowej.

Po oczyszczeniu frakcja benzynowa i olej lekki stają się gotowymi produktami handlowymi, natomiast olej średni poddaje się dodatkowemu uwodornianiu destruk-

cyjnemu w kolumnach reakcyjnych napełnionych katalizatorem (najczęściej siarczkiem molibdenu).

Produkcja syntetycznych paliw płynnych wynosi wiele milionów ton rocznie.

POCHODNE CHLOROWCOWE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH

W wyniku zamiany jednego lub kilku atomów wodoru w węglowodorze na atomy fluoru, chloru, bromu lub jodu otrzymuje się związki zwane pochodnymi chlorowcowymi: fluorkami, chlorkami, bromkami i jodkami. Zależnie od tego, ile atomów wodoru zostało podstawionych atomami chlorowca (jeden, dwa, trzy itd.), odróżniamy pochodne jednochlorowcowe (monochlorowcowe), dwuchlorowcowe, tróchlorowcowe i wielochlorowcowe (polichlorowcowe).

Pochodne jednochlorowcowe, czyli halogenki alkilowe (chlorowcoalkany)

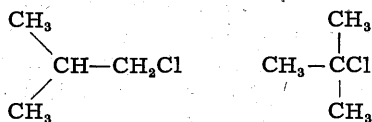
Przez podstawienie jednego atomu wodoru w cząsteczce metanu atomem chlorowca otrzymujemy związki CH_3Cl , CH_3Br i CH_3J . Przez zamianę na chlorowiec jednego atomu wodoru w cząsteczce etanu również można otrzymać tylko jeden związek jednochlorowcowy o budowie $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$. W przypadku propanu $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ możemy zamienić na chlorowiec atom wodoru w jednej z grup metylowych lub też w grupie metylenowej, w wyniku czego powstają dwa różne izomery:



Z każdego spośród dwóch izomerycznych butanów można otrzymać po dwa izomeryczne związki jednochlorowcowe:



oraz

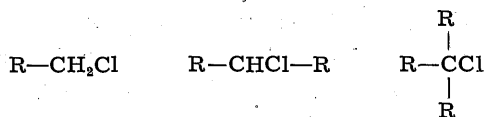


Z przykładów tych widoczne jest, że liczba jednopodstawionych pochodnych jest znacznie większa od liczby węglowodorów izomerycznych.

Liczba możliwych izomerów pochodnych jednochlorowcowych wynosi dla butanu, pentanu, heksanu, oktanu, nonanu i dekanu odpowiednio: 4, 8, 17, 39, 89, 211 i 507, o ile nie bierze się pod uwagę istnienia stereoisomerów; wraz ze stereoisomerami ilość izomerów osiągnie odpowiednio liczby: 5, 11, 28, 74, 199, 551 i 1553.

Słownictwo. Nazwy pochodnych jednochlorowcowych tworzy się zazwyczaj od nazw odpowiednich rodników jednowartościowych C_nH_{2n+1} , tj. od alkilów, dodając słowo chlorek, bromek itd. Zamiast tego można przed nazwą węglowodoru umieszczać przedrostek *chloro-*, *bromo-* itd. Tak np. CH_3Cl nazywamy *chlorkiem metylu* lub *chlorometanem*, C_2H_5J — *jodkiem etylu* lub *jodoetanem*.

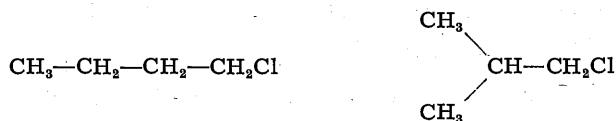
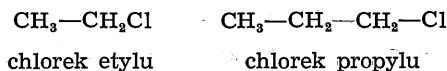
Wszystkie alkile, oprócz metylu, mogą zawierać przy atomie węgla związanym z chlorowcem dwa lub jeden tylko atom wodoru, mogą też nie mieć ani jednego atomu wodoru. Tak więc omawiany atom węgla może być związany z jednym, dwoma lub trzema rodnikami



(R — dowolny rodnik alkilowy).

Alkile pierwszego rodzaju nazywają się *pierwszorzęдовymi*, drugiego — *drugorzęдовymi*, a trzeciego — *trzeciorzędowymi*. Jako najprostsze przykłady związków chlorowcowych zawierających takie rodniki można wymienić następujące związki:

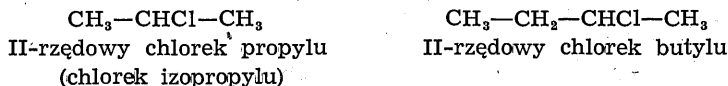
a) zawierające rodniki pierwszorzędowe:



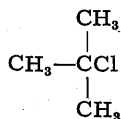
I-rzędowy chlorek n-butyłu

I-rzędowy chlorek izobutyłu

b) zawierające rodniki drugorzędowe:



c) zawierające rodnik trzeciorzędowy



III-rzędowy chlorek butylu

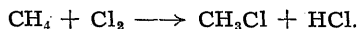
Według słownictwa geneńskiego nazwy związków chlorowcowych wprowadza się od nazw węglowodorów, przy czym na wstępie pisze się nazwę chlorowca i liczbę wskazującą atom węgla (liczony od początku

łańcucha), z którym związany jest chlorowiec. W myśl tych zasad CH_3Cl nazywamy *chlorometanem*, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_3$ *2-chloropropanem*, a np. związek $\text{CH}_3\text{—CCl—CH}_2$ *2-chloro-2-metylopropanem* itd.



Sposoby otrzymywania

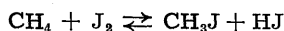
1. Działanie chlorowców na węglowodory nasycone na świetle (reakcja metalepsji, podstawienia). Na przykład



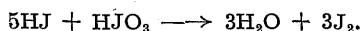
Reakcja ta może przebiegać dalej, dając związki wielochlorowcowe.

Najenergiczniej spośród chlorowców działa fluor, jednak reakcja w tym przypadku przebiega bardzo burzliwie, a często nawet towarzyszy jej wybuch i zwęglenie mieszaniny reakcyjnej, toteż metoda ta nie może służyć do celów preparatywnych. Bardzo energicznie działa chlor, słabiej brom, najslabiej jod.

Reakcja z jodem

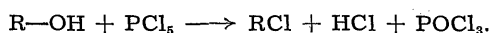


jest odwracalna (str. 164), może więc dojść do końca tylko w tym przypadku, gdy usuwa się powstający jodowódor. Osiągnąć to można przez dodanie tlenku rtęciowego (tworzy się jodek rtęciowy) lub kwasu jodowego, który utlenia jodowódor dając przy tym jod według równania

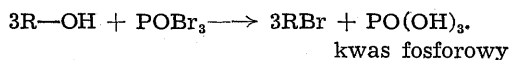


2. Otrzymywanie z alkoholi. Istnieje kilka metod otrzymywania chlorowcopochodnych z alkoholi. Najczęściej używa się do tego celu chlorowcowych połączeń fosforu i kwasów chlorowcowodorowych.

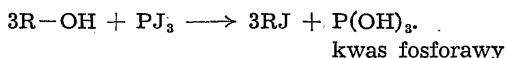
Reakcja pięciochlorowcowych związków fosforu z alkoholami przebiega według równania



W podwyższonej temperaturze może reagować z alkoholami również i tlenobromek (tlenochlorek) fosforu



Podobnie jak tlenochlorek reagują trójchlorowcowe związki fosforu, np.



Do reakcji tej zamiast gotowych halogenków fosforu można wziąć osobno fosfor i chlorowiec; tworzące się wtedy halogenki fosforu reagują

z alkoholem w chwili swego powstawania. W ten sposób można otrzymywać bromki i jodki alkilów, natomiast z trójchlorkiem fosforu (str. 223) alkohole pierwszorzędowe tworzą niewielką jedynie ilość chloropochodnych, a głównie — estry kwasu fosforawego (dwufosforyny)



Z kwasami chlorowcowodorowymi alkohole reagują według równania

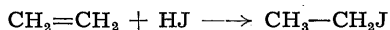


Reakcje takie są odwracalne; chcąc zatem, by reakcja doszła praktycznie do końca, należy starać się, żeby w masie reakcyjnej było jak najmniej wody, tzn. należy stosować jak najbardziej stężone kwasy lub też, co daje lepsze rezultaty, nasycać alkohole gazowym chlorowcowodorem.

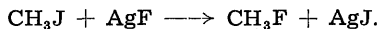
Spośród kwasów chlorowcowodorowych najłatwiej reaguje z alkoholami kwas jodowodorowy, a najtrudniej — chlorowodorowy. Jednak i ten ostatni łatwo reaguje w chwili powstawania (można np. dodawać kwasu siarkowego do mieszaniny alkoholu i soli kuchennej).

Spośród alkoholi najłatwiej reagują trzeciorzędowe, trudniej — drugorzędowe, a najtrudniej — pierwszorzędowe. W tym ostatnim przypadku dodaje się nieraz do masy reakcyjnej ZnCl_2 lub CaCl_2 .

3. **Przyłączanie chlorowcowodorów do węglowodorów etylenowych.** Na przykład



Przyłączanie się fluorowodoru do węglowodorów szeregu etylenu zwykle komplikuje się na skutek reakcji polimeryzacji (str. 336). Z tego względu fluorki alkilowe otrzymuje się innymi metodami, np. działaniem fluorku srebrowego na jodki alkilowe



Własności fizyczne. Gdy porównamy własności fizyczne związków zawierających różne chlorowce (tabl. 2), przekonamy się, że najniższe są temperatury wrzenia pochodnych fluoru, wyższe — pochodnych chloru, jeszcze wyższe — bromu, a najwyższe — jodu. Spośród fluorków gazami są: fluorki metylu, etylu, propylu i izopropylu, spośród chlorków — chlorek metylu i chlorek etylu; spośród bromków jedynie bromek metylu jest gazem, a jodek metylowy jest już cieczą. Wśród związków izomerycznych najwyższą temperaturę wrzenia mają związki normalne pierwszorzędowe, niższą — drugorzędowe, a najniższą — trzeciorzędowe.

Ciężary właściwe jodków są największe, fluorków — najmniejsze. Przy przejściu od niższych homologów do wyższych ciężary właściwe zmniejszają się (u pierwszych homologów szybko, następnie coraz wolniej). Bromki i jodki są cięższe od wody.

Jednochlorowcowe pochodne

Rodnik	Wzór rodnika	Fluorek	
		temperatura wrzenia °C	gęstość d_4^{20}
Metyl	CH_3-	-78,5	0,882*
Etyl	CH_3-CH_2-	-37,1	0,818*
Propyl	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-2,5	0,882*
Izopropyl	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	-9,4	0,769*
n-Butyl	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	32,6	0,779
Butyl drugorzędowy	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	25,3	0,766
Izobutyl	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	25,1	0,756*
Pseudobutyl	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	12,2	0,753*
n-Amyl	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$	62,8	0,788
Izoamyl	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	—	—
Amyl optycznie czynny	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$	—	—
n-Heksyl	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$	93,2	—
n-Heptyl	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-$	119,5	—
n-Oktyl	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-$	142,5	—

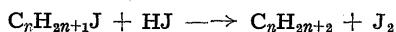
* W temperaturze wrzenia.

Halogenki alkilowe są bezbarwne; w wodzie się nie rozpuszczają, łatwo natomiast rozpuszczają się w alkoholu i eterze.

Niższe homologii pochodnych chloru i bromu mają specyficzny, słodkawy zapach i przy wdychaniu działają znieczulająco. Fluorki początkowo też działają znieczulająco, lecz po pewnym czasie wywołują porażenie dróg oddechowych wskutek odszczepienia się od nich fluorowodoru (jednofluorki alkilowe łatwo bowiem ulegają hydrolizie). Zapach jodków w małym tylko stopniu przypomina zapach pozostałych chlorowcopochodnych. Pod działaniem światła jodki rozkładają się i wydzielają jod zabarwiający się przy tym na kolor brunatny.

Własności chemiczne. Halogenki alkilowe należą do najbardziej reaktywnych związków organicznych i z tego względu są stosowane do wielu syntez w laboratorium i w przemyśle. Duża część reakcji halogenków alkilowych polega na zamianie atomów chloru przez najrozmaitsze rodniki, przy czym najczęściej atom chlorowca łączy się z atomem metalu lub wodoru, a alkil — z pozostałą częścią cząsteczki odczynnika.

1. **Redukcja.** Związki chlorowcowe ulegają redukcji z wytworzeniem węglowodorów nasyconych (patrz również str. 158)

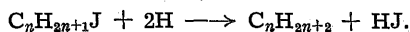


Tablica 2

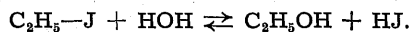
węglowodorów parafinowych

Chlorek		Bromek		Jodek	
temperatura wrzenia °C	gęstość d_4^{20}	temperatura wrzenia °C	gęstość d_4^{20}	temperatura wrzenia °C	gęstość d_4^{20}
-23,7	0,992*	4,5	1,732 w 0°	42,5	2,279
13,1	0,926 (d_4^0)	38,4	1,461	72,3	1,936
46,6	0,892	71,0	1,351	102,5	1,749
34,8	0,862	59,4	1,314	89,5	1,704
78,5	0,887	101,6	1,276	130,4	1,615
68,3	0,873	91,2	1,261	120,0	1,598
68,9	0,877	91,4	1,265	121,0	1,604
50,7	0,841	73,3	1,221	—	—
108,4	0,878	127,9	1,218	154,2	1,510
99,0	0,893	120,7	1,215	147	1,511
99,9	(w 0°) 0,879	120,3	1,222	148	1,516
132,9	0,876	153,2	1,176	177	1,439
159,5	0,873	178,5	1,138	203,8	1,377
183	0,872 (w 25°)	201	1,108	225,5	1,337

lub

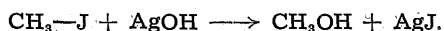
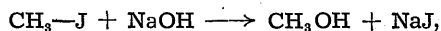


2. Hydroliza. Pod działaniem wody na halogenki alkilowe tworzą się alkohole, np.



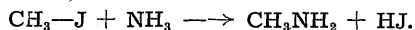
Jak już wspomniano, reakcja ta jest odwracalna, tzn. może dojść tylko do stanu równowagi. Aby reakcja przebiegała w kierunku tworzenia się alkoholu, należy dodać dużą ilość wody lub też usuwać powstający kwas chlorowcowodorowy za pomocą ługu, sody lub wilgotnego tlenku srebrwego.

Reakcje z ługami lub wilgotnym tlenkiem srebrowym można przedstawić jako reakcje podwójnej wymiany:

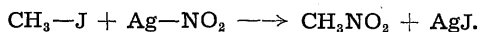


Jednofluorki alkilowe łatwo ulegają hydrolizie nie tylko pod działaniem ługów, lecz i kwasów, przy czym obok hydrolizy następuje częściowo odszczepienie fluorowodoru. Od drugo- i trzeciorzędowych fluorków alkilowych fluorowodór odrywa się łatwiej niż od pierwszorzędowych.

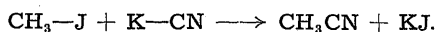
3. Działanie amoniaku (amonioliza). Przez działanie amoniakiem na halogenki alkilowe można otrzymać aminy, np.



4. Działanie azotynu srebra. Podczas ogrzewania z azotynem srebra powstają związki nitrowe



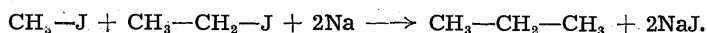
5. Działanie cyjanków. W reakcji z cyjankami metali tworzą się cyjanki organiczne — nityle — i izonityle (str. 289 i nast.)



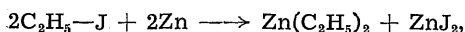
6. Tworzenie się estrów. Działając na halogenki alkilowe srebrowymi (lub innymi) solami kwasów otrzymujemy estry



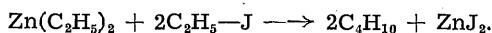
7. Działanie sodu. Pod wpływem metalicznego sodu (str. 158 i 319) powstają węglowodory parafinowe o większej liczbie atomów węgla (reakcja Wurtza — Fittiga)



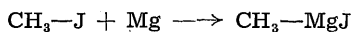
8. Działanie cynku. W reakcji z cynkiem otrzymuje się związki metaloorganiczne



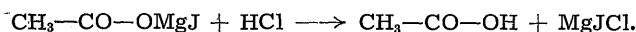
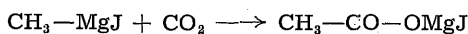
z których przy dalszym działaniu halogenków alkilowych również mogą tworzyć się węglowodory, np.



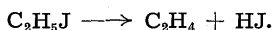
9. Działanie magnezu. Przez działanie magnezem w obecności bezwodnego eteru etylowego otrzymuje się roztwory zawierające sole alkilmagnezowe (związki Grignarda, str. 316)



Roztwory te znajdują zastosowanie do wielu syntez, np.:



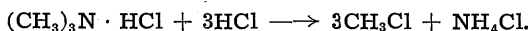
10. Odszczepienie chlorowcowodorów. Przez działanie stężonymi roztworami wodorotlenków alkalicznych można oderwać od cząsteczki halogenku alkilowego (z wyjątkiem halogenków metylu) cząsteczkę chlorowcowodoru, przy czym tworzą się węglowodory etylenowe



Wymienione wyżej reakcje są jedynie nielicznymi przykładami spośród ogromnej liczby przemian związków chlorowcowych, dzięki którym moż-

na otrzymać związki organiczne należące do najrozmaitszych grup. Spośród halogenków alkilowych najbardziej reaktywne są jodki, a najtrudniej reagują chlorki.

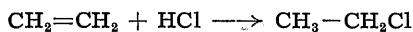
Chlorek metylu CH_3Cl jest gazem nierozpuszczalnym w wodzie, rozpuszczalnym w alkoholu metylowym i etylowym. Otrzymuje się go z alkoholu metylowego (spirytusu drzewnego) nasyconego chlorowodorem, podczas ogrzewania w autoklawie, lub przez ogrzewanie chlorowodoru trójmetyloaminy (otrzymywanego z odpadków produkcji cukru) z kwasem solnym



Obecnie z powodzeniem otrzymuje się chlorek metylu na skalę przemysłową przez bezpośrednie chlorowanie metanu. W obecności 10–12-krotnego nadmiaru metanu podczas chlorowania tworzy się głównie chlorek metylu, obok niewielkich ilości chlorku metylenu CH_2Cl_2 i chloroformu CHCl_3 .

Chlorek metylu jest szeroko stosowany do syntez laboratoryjnych i przemysłowych, w przypadkach gdy zachodzi konieczność wprowadzenia grupy metylowej do cząsteczki związku organicznego.

Chlorek etylu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ otrzymuje się z alkoholu etylowego przez działanie chlorowodorem w chwili powstawania lub też przez nasycenie alkoholu chlorowodorem i ogrzewanie powstałego roztworu w obecności chlorku cynku. Na dużą skalę produkuje się chlorek etylu działając chlorowodorem na etylen, wyodrębniony z gazów powstających w procesie krakowania lub pirolizy (mieszaninę obydwu gazów przepuszcza się nad bezwodnym chlorkiem żelazowym w temp. 150–200°)



Chlorek etylu jest używany jako materiał wyjściowy do produkcji czteroetylku ołowiu.

Podczas oziębiania chlorek etylu skrapla się i może być przechowywany, w postaci cieczy, w grubościennych balonach zamykanych hermetycznie lub zatopionych. Ciecz ta, nalana na skórę wyparowuje szybko, oziębiając otaczające tkanki, co wykorzystuje się w medycynie do zamrażania — miejscowego znieczulania.

Bromek etylu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ otrzymuje się zazwyczaj działając kwasem etylosiarkowym na bromek potasu lub sodu



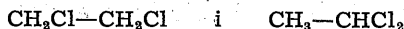
Bromek etylu znajduje zastosowanie w dużych ilościach jako rozpuszczalnik do czteroetylku ołowiu (str. 172). Poza tym używa się go do znieczulania, zwłaszcza w praktyce dentystycznej.

Jodek metylu CH_3J i **jodek etylu** $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ otrzymuje się z odpowiednich alkoholi działając na nie jodem i fosforem. Są to ciężkie ciecze o specyficznym zapachu. Mają szerokie zastosowanie w praktyce laboratoryjnej przy wprowadzaniu do cząsteczek substancji organicznych grup metylowych i etylowych (reakcje metylowania i etylowania).

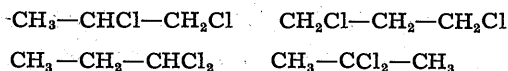
Pochodne dwuchlorowcowe

Podstawiając dwa atomy wodoru w metanie atomami chlorowców można otrzymać związki o wzorach: CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 i CH_2J_2 . Dwuwartościowy rodnik CH_2 nosi nazwę *metylenu* i dlatego związki te nazywamy odpowiednio chlorkiem, bromkiem i jodkiem metylenu.

Od etanu $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ wywodzą się dwa izomeryczne związki dwuchlorowcowe:



Od propanu wywodzą się cztery związki dwuchlorowcowe:

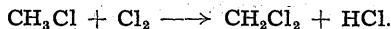


Słownictwo. Nazwy rodników dwuwartościowych otrzymywanych przez oderwanie dwóch atomów wodoru od dwóch sąsiednich atomów węgla wyprowadza się zazwyczaj od nazw odpowiednich alkilów przez dodanie do nich końcówki *-en*. Tak np. $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ nazywamy *chlorkiem etylenu*, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2\text{Cl}$ — *chlorkiem propylenu* itd. Nazwy rodników otrzymywanych przez oderwanie dwóch atomów wodoru od końcowego atomu węgla mają końcówki *-iden*, np. *chlorek etylidenu* $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$, *jodek propylidenu* $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHJ}_2$. Rodnik alkilowy związków dwuchlorowcowych, w których atomy chlorowca związane są z dwoma końcowymi atomami węgla, składa się z szeregu rodników CH_2 , czyli grup metylenowych, dlatego związek $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ nazywamy *chlorkiem trójmetylenu*, związek $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ *bromkiem pięciometylenu* itd.

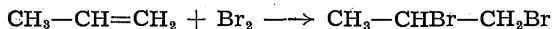
Według zasad słownictwa genewskiego nazwy pochodnych dwu- i wielochlorowcowych wyprowadza się w ten sam sposób, co i jednochlorowcowych. Na przykład związek $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ nazywamy 1,2-dwuchloroetanem, związek $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$ — 1,1-dwuchloroetanem itd.

Sposoby otrzymywania

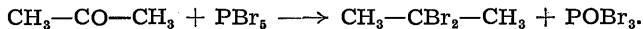
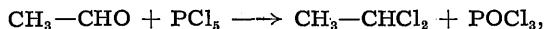
1. Działanie chlorowców na węglowodory nasycone lub na halogenki alkilowe na świetle. Na przykład



2. Przyłączanie chlorowca do węglowodorów etylenowych. W reakcji tej otrzymuje się pochodne dwuchlorowcowe zawierające atomy chlorowca przy dwóch sąsiednich węglach

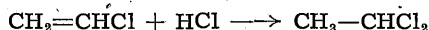


3. Działanie pięciochlorowcowych związków fosforu na aldehydy i ketony, np.:



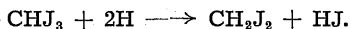
Tą metodą otrzymujemy związki, w których oba atomy chlorowca związane są z tym samym atomem węgla.

4. Przyłączanie chlorowcowodorów do jednochlorowcowych pochodnych węglowodorów, etylenowych. W reakcji tej otrzymuje się związki, w których oba atomy chlorowca związane są z tym samym atomem węgla, np.



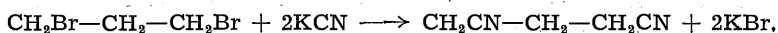
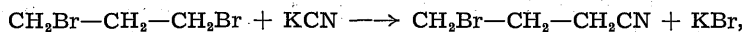
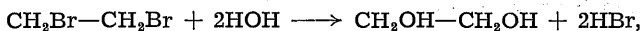
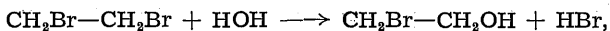
lub też z różnymi atomami węgla.

5. Niezupełna redukcja związków wielochlorowcowych, np.



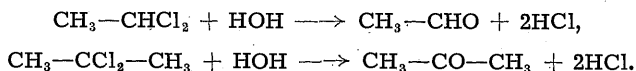
Własności fizyczne. Dwuchlorowcowęglowodory — to nierozpuszczalne w wodzie ciężkie oleje lub ciała stałe. Ich zapach podobny jest do zapachu związków jednochlorowcowych.

Własności chemiczne. Ze względu na różne własności i budowę związki dwuchlorowcowe można podzielić na dwie grupy: 1) związki, w których atomy chlorowca znajdują się przy różnych atomach węgla, oraz 2) związki, w których oba atomy chlorowca znajdują się przy tym samym atomie węgla. Reakcje chemiczne związków pierwszej grupy przebiegają w zasadzie tak samo, jak w przypadku halogenków alkilowych, z tą jedynie różnicą, że w reakcji może uczestniczyć albo tylko jeden atom chlorowca, albo też obydwa jednocześnie. Dla przykładu można podać następujące reakcje:

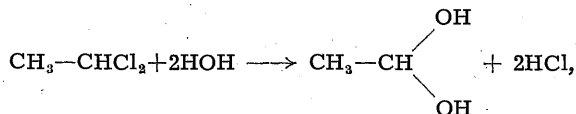


Natomiast w przypadku związków typu chlorku etylidenu $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$, w których obydwa atomy chlorowca związane są z tym samym atomem

węgla, wymianie podlegają zazwyczaj oba atomy jednocześnie, np. pod działaniem wody:



W przytoczonym przypadku mamy więc do czynienia z reakcjami odwrotnymi w stosunku do reakcji otrzymywania pochodnych dwuchlorowcowych z aldehydów i ketonów. Prawdopodobnie również i tu najpierw zostają wymienione kolejno obydwa atomy chloru na grupy wodorotlenowe, np.



potem jednak związek $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$ ulega rozkładowi na wodę i aldehyd.

Chlorek metylenu CH_2Cl_2 , ciecz wrząca w temp. 42° , znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik w produkcji taśmy filmowej z acetylocelulozy.

Jodek metylenu CH_2J_2 , ciężka ciecz o gęstości 3,333 (w temp. 15°), stosowany jest w badaniu skał do rozdzielania minerałów według ich ciężaru właściwego.

Chlorek etylenu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, czyli dwuchloroetan, ciecz o gęstości 1,252 (w temp. 20°), wrząca w temp. $83,7^\circ$, krzepnąca w temp. $-35,3^\circ$. Niekiedy jeszcze i teraz nazywa się go „olejem chemików holenderskich“, ponieważ otrzymany został po raz pierwszy w Holandii, w końcu XVIII w., z etylenu i chloru. Tą metodą otrzymuje się obecnie dwuchloroetan na skalę przemysłową.

Dwuchloroetan jest dobrym rozpuszczalnikiem żywic, tłuszczów itp.; jest lotny i stosunkowo trudno zapalny. Dwuchloroetan jest również używany jako substancja wyjściowa do produkcji jednego z tworzyw sztucznych zbliżonych do kauczuku, tzw. *tiokolu* (str. 506).

Bromek etylenu $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ bardzo często znajduje zastosowanie do syntez laboratoryjnych. Zazwyczaj otrzymuje się go przez przyłączenie bromu do etylenu. Jest to ciecz o gęstości 2,18 (w temp. 20°), wrząca w temp. 131° , zestalająca się w temp. $10,0^\circ$ z wytworzeniem bezbarwnych kryształów. Bromek etylenu łatwo rozpuszcza wiele substancji organicznych; używa się go jako rozpuszczalnika (do oznaczania ciężaru cząsteczkowego metodą krioskopową).

Jodek etylenu $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2\text{J}$, ciało krystaliczne o temp. topn. $81-82^\circ$.

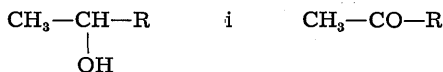
Chlorek etylidenu $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$, bezbarwna ciecz o gęstości 1,189 (w temp. 10°) i temp. wrz. 58° .

Bromek trójmetylenu $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$, ciecz o gęstości 1,975 (w temp. 20°) i temp. wrz. $167,5^\circ$.

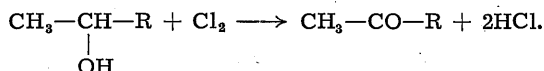
Pochodne wielochlorowcowe

Najważniejszymi spośród związków trójchlorowcowych są trójpodstawione pochodne metanu: *chloroform* CHCl_3 , *bromoform* CHBr_3 i *jodoform* CHI_3 . Szczególnie duże znaczenie mają chloroform i jodoform.

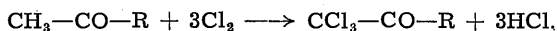
Trójpodstawione pochodne chlorowcowe metanu można otrzymać z bardzo dużej liczby związków organicznych, w których grupa metylowa połączona jest z atomem węgla związanym z atomem tlenu, przez działanie na te związki chlorowcem i ługiem; np. ze związków następujących typów:



Działanie chlorowca na związki pierwszego typu polega na tym, że najpierw oderwane zostają dwa atomy wodoru i tworzy się związek drugiego typu



Następnie trzy atomy wodoru w grupie metylowej zostają podstawione przez atomy chlorowca



Wreszcie pod działaniem ługu powstaje trójchlorowcowa pochodna metanu, a do cząsteczki związku wyjściowego wchodzi na miejsce grupy CCl_3 reszta ONa



Tak więc w wyniku reakcji powstaje chloroform (bromoform, jodoform) i sól kwasu organicznego.

Chloroform CHCl_3 . Otrzymuje się go, według opisanego powyżej schematu, z alkoholu etylowego $\text{CH}_3-\text{CH}_2(\text{OH})$ lub z acetonu $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, przy czym zamiast chloru i ługu używa się do tej reakcji wapna chlorowanego. W pierwszym przypadku oprócz chloroformu tworzy się mrówczan sodowy $\text{H}-\text{COONa}$, a w drugim — octan sodowy CH_3-COONa . Chloroform otrzymuje się również przez bezpośrednie działanie chloru na metan.

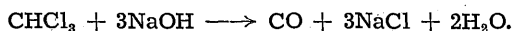
Chloroform jest cieczą nierozpuszczalną w wodzie, o silnym słodkawym zapachu; temp. wrz. $61,2^\circ$, gęstość 1,488 (w temp. 20°). Chloroform wdychany wywołuje stan narkozy, a przy dłuższym działaniu nawet śmierć. Dzięki swym własnościom narkotycznym znajduje szerokie zastosowanie przy operacjach chirurgicznych. Chloroform stosowany do narkozy powinien być starannie oczyszczony. Poza tym używa się chloroformu jako rozpuszczalnika tłuszczów i innych substancji organicznych. Obecnie produkuje się go na skalę przemysłową.

Chloroform jest dość nietrwały. Na powietrzu i na świetle utlenia się tworząc przy tym: dwutlenek węgla, kwas solny, chlor i fosgen (gaz o niezwykle silnych własnościach trujących).

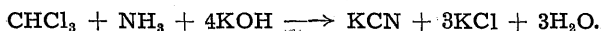
Atomy chlorowca w chloroformie można łatwo wymieniać na inne atomy lub grupy. Pod działaniem rozcieńczonego ługu powstają sole kwasu mrówkowego



Pod działaniem stężonego ługu powstaje tlenek węgla

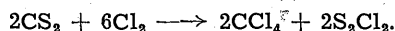


Pod działaniem amoniaku i ługu potasowego tworzy się cyjanek potasu



Jodoform CHI_3 otrzymuje się z alkoholu lub acetonu przez działanie jodem i wodorotlenkami lub węglanami metali alkalicznych. Lepszą metodą jest elektroliza jodku potasowego (sodowego) w roztworze alkoholowym. Podczas elektrolizy tworzy się jod i ług, które reagują dalej między sobą. Powstający w procesie reakcji jodek potasowy (sodowy) znów bierze udział w elektrolizie i dzięki temu wszystek jod zawarty w soli zostaje zużyty na wytworzenie jodoformu. Jodoform jest ciałem krystalicznym o barwie żółtej, temp. topn. 119° . Jodoform jest doskonałym środkiem antyseptycznym i dawniej był często używany do opatrunków chirurgicznych. Przykry, trwały zapach jodoformu ogranicza możliwości jego zastosowania w tej dziedzinie.

Czterochlorek węgla CCl_4 , czyli czterochlorometan, można otrzymać działając chlorem na metan, zazwyczaj jednak w przemyśle otrzymuje się go działając chlorem na dwusiarczek węgla



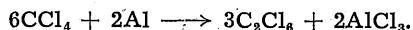
Czterochlorek węgla jest cieczą bezbarwną, lotną; temp. wrz. $76,5^\circ$, gęstość 1,594 (w temp. 20°). Jest doskonałym rozpuszczalnikiem wielu substancji: tłuszczów, żywic, kauczuku, bitumin. Dzięki tym własnościom, jak również dzięki temu, że jest niepalny oraz tani, ma duże znaczenie w wielu procesach produkcyjnych. Używa się go również jako „płynu do wywabiania plam”.

Jak już wspomiano, czterochlorek węgla jest niepalny; może on nawet być użyty do gaszenia lotnych i łatwopalnych cieczy, np. benzyny, benzenu i in., toteż znajduje zastosowanie w specjalnych gaśnicach, czasem z domieszką chloroformu (w celu obniżenia temperatury krzepnięcia, ponieważ dla czystego czterochloru węgla wynosi ona -23°).

Czterochlorek acetylenu $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$, czyli 1,1,2,2-czterochloroetan, otrzymuje się przez przyłączanie chloru do acetylenu. Jest to ciecz o za-

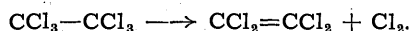
pachu chloroformu; temp. wrz. $146,2^{\circ}$, gęstość $d_4^{20} = 1,595$. Stosuje się go jako rozpuszczalnik tłuszczów, żywic, kauczuku i in.

Sześciochloroetan $\text{CCl}_3\text{—CCl}_3$ znany jest w kilku krystalicznych odmianach polimorficznych. Można go otrzymać z czterochloru węgla przepuszczając ten ostatni przez rozżarzone rury lub działając nań metalem, np. amalgamatem glinu



Sześciochloroetan tworzy się też jako produkt uboczny przy produkcji czterochloru węgla z dwusiarczku węgla i chloru.

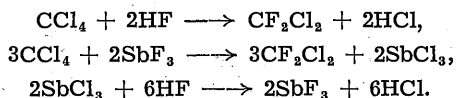
Ogrzewany sublimuje w temp. $185,5^{\circ}$ nie topiąc się, a pod zwiększonym ciśnieniem topi się w temp. 187° . W temperaturze czerwonego żaru rozkłada się na czterochloroetylen i chlor



Najwyższą znaną pochodną wielochlorowcową węglowodorów nasyconych jest *ośmiochloropropan* C_3Cl_8 , a najwyższą bromopochodną — *sześciobromoetan* C_2Br_6 . Podczas energicznego działania chloru na wyższe homologi węglowodorów parafinowych następuje rozerwanie łańcucha węglowego i tworzą się związki C_3Cl_8 , C_2Cl_6 i CCl_4 .

Fluoropochodne węglowodorów. Spośród połączeń wielochlorowcowych szczególnie godne uwagi są związki zawierające w cząsteczce jednocześnie chlor i fluor. Substancje takie znane są w przemyśle pod nazwą freonów (Midgley, Henne) i stosowane są jako płyny robocze w maszynach chłodniczych (zamiast ciekłego amoniaku lub dwutlenku siarki).

Najważniejszym z nich jest *dwufluorodwuchlorometan* CF_2Cl_2 . W zwykłych warunkach jest on bezbarwnym, bezwonnym i pozbawionym smaku gazem, skraplającym się w temp. -30° ; zestala się w temp. -155° . Otrzymuje się go przez działanie fluorowodorem na czterochlorek węgla w obecności trójfluorku antymonu:

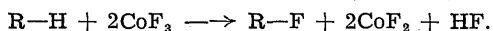


Ciekawa jest mała aktywność zarówno chloru, jak i fluoru w tym związku, dzięki czemu jego pary nie są trujące. Bardziej szczegółowe badania tych związków wykazały, że jeśli w cząsteczce znajdują się co najmniej dwa atomy fluoru związane z jednym z atomów węgla, to substancja taka jest bardzo trwała, a atomy innego chlorowca (chloru, bromu), jeśli wchodzi w skład cząsteczki, stają się mniej aktywne. Dlatego też substancje takiego typu, jak np. CF_4 (temp. wrz. -130°), $\text{CH}_3\text{—CHF}_2$ (temp. wrz. $-24,7^{\circ}$), $\text{CH}_3\text{—CF}_2\text{—CH}_3$ (temp. wrz. około 0°) należą do związków bardzo trwałych.

Ciekawe jest, że odległość między jądrami atomowymi C i F w jednofluorkach wynosi 1,42 Å, a w takich cząsteczkach, jak np. CHClF_2 , CCl_2F_2 , CHF_3 , CF_4 — zaledwie 1,35—1,36 Å. Gdy w skład cząsteczki wchodzi chlor, jak np. w przypadku CCl_2F_2 , wtedy odległość C—Cl jest również mniejsza i osiąga wartość 1,70 Å zamiast normalnej wartości 1,76—1,77 Å, występującej w chloropochodnych. To zmniejszenie odległości międzyatomowych jest wyrazem znacznego wzmocnienia wiązań między chlorowcami i węglem.

Fluor jako podstawnik wodoru zajmuje w chemii organicznej miejsce szczególne. Jego zdolność do tworzenia trwałych fluoropochodnych węglowodorów nasyconych, w których wszystkie atomy wodoru uległy podstawieniu (tzw. *perfluoroparafiny*), jest prawdopodobnie prawie nieograniczona. Oprócz perfluorometanu CF_4 (gaz; skroplony stanowi ciecz o gęstości 1,96, temp. wrz. -128° ; zestala się w temp. -184°), perfluoroetanu (temp. wrz. $-78,2^\circ$, temp. topn. $-100,6^\circ$), perfluoropropanu (temp. wrz. -38° , temp. topn. -183°) i perfluorobutanu (temp. wrz. $-4,7^\circ$) znamy wiele wyższych perfluoroparafin, włącznie z perfluoroheksadekanem (perfluorocetanem $\text{C}_{16}\text{F}_{34}$; temp. topn. 115° , temp. wrz. $240^\circ/760 \text{ mmHg}$).

Perfluoroparafiny można otrzymać przepuszczając rozcieńczony azotem węglowódor przez warstwę CoF_3 w temp. $200\text{—}350^\circ$



W ten sposób stopniowo zostają podstawione wszystkie atomy wodoru. CoF_3 regeneruje się działając na CoF_2 fluorem w temp. $200\text{—}250^\circ$.

Perfluoroparafiny są związkami bardzo trwałymi; nie ulegają rozkładowi nawet w temp. $400\text{—}500^\circ$. W jeszcze wyższej temperaturze rozkładają się na CF_4 i węgiel.

Własności fizykochemiczne perfluoroparafin wykazują szereg cech szczególnych. Mają one niższe temperatury wrzenia niż węglowodory nasycone o tej samej liczbie atomów węgla i tej samej budowie, pomimo większego ciężaru cząsteczkowego. Tak np. heptan (ciężar cząsteczkowy 100) wrze w temp. około 98° , gdy tymczasem perfluoroheptan (ciężar cząsteczkowy 388) — w temp. 82° . Homologiczna różnica temperatur wrzenia dla środkowych członów szeregów homologicznych wynosi w przypadku parafin około $26\text{—}27^\circ$, a w przypadku perfluoroparafin — około 22° . Ciężary właściwe fluoroparafin są znacznie wyższe niż węglowodorów (np. gęstość heptanu $d_4^{20} = 0,684$, a perfluoroheptanu $d_4^{20} = 1,733$), co odpowiada większej masie atomu fluoru.

Z powodu bardzo małej wartości refrakcji atomowej fluoru (w odróżnieniu od innych pierwiastków wartość ta nie jest stała, lecz waha się od 0,99 do 1,23 dla linii D sodu) perfluoroparafiny (do C_{15}) mają niższe współczynniki załamania światła niż woda.

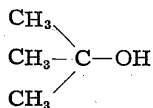
JEDNOFUNKCYJNE POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH

JEDNOWODOROTLENOWE ALKOHOLE NASYCONE

Przez wymianę jednego atomu wodoru w węglowodorach szeregu metanu na jednowartościową grupę wodorotlenową („resztę wodną”) OH otrzymuje się szereg homologiczny jednowodorotlenowych alkoholi nasyconych, o wzorze ogólnym $C_nH_{2n+2}O$, czyli $C_nH_{2n+1}OH$. Liczba izomerów oraz charakter izomerii są tu zupełnie identyczne jak w przypadku jednochlorowcowych pochodnych węglowodorów.

Słownictwo. Nazwy alkoholi wyprowadza się od nazw rodników. Zgodnie z tym CH_3-OH nazywamy *alkoholem metylowym*, C_2H_5-OH *etylowym*, C_3H_7-OH *propylowym*, $C_5H_{11}-OH$ *amylowym* itd.

Spśród dwóch izomerycznych alkoholi o wzorze C_3H_7-OH jeden, któremu odpowiada budowa $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, jest alkoholem propylowym pierwszorzędowym, drugi zaś, o budowie $CH_3-CH(OH)-CH_3$, drugorzędowym lub alkoholem izopropylowym. Alkohol o wzorze C_4H_9-OH i budowie

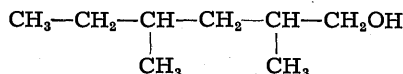


jest alkoholem butylowym trzeciorzędowym.

Alkohole pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe można traktować jako związki powstałe z alkoholu metylowego CH_3-OH , czyli *karbinolu*, przez wymianę jednego, dwóch lub trzech atomów wodoru na jedną, dwie lub trzy reszty alkilowe. Dlatego też stare słownictwo racjonalne wyprowadza nazwy alkoholi od „karbinolu” wymieniając jednocześnie podstawniki alkilowe. Tak więc, według zasad tego słownictwa, alkohol etylowy nosi nazwę metylokarbinolu, propylowy pierwszorzędowy — etylokarbinolu, izopropylowy — dwumetylokarbinolu, butylowy trzeciorzędowy — trójmetylokarbinolu.

Nazwy alkoholi o budowie rozgałęzionej wywodzą się od nazw alkoholi normalnych, przy czym położenie łańcuchów bocznych oznacza się literami greckimi; ten atom węgla, z którym związana jest grupa wodorotleno-

wa, zostaje oznaczony literą α , sąsiedni — β , następny — γ itd. Tak więc alkohol o budowie

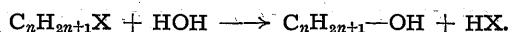


można nazwać alkoholem β, δ -dwumetyloheksylowym.

Słownictwo genewskie wywodzi nazwy alkoholi od nazw węglowodorów, dodając do nich końcówkę *-ol* i liczbę oznaczającą atom węgla, przy którym znajduje się grupa wodorotlenowa. W ten sposób otrzymujemy następujące nazwy: dla alkoholu metylowego — *metanol*, dla etylowego — *etanol*, dla propylowego pierwszorzędowego — *propanol-1*, dla propylowego drugorzędowego — *propanol-2*, dla butylowego trzeciorzędowego — *2-metylopropanol-2* itd.*

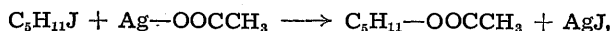
Sposoby otrzymywania

1. Otrzymywanie z halogenków alkilowych. Najbardziej ogólna metoda otrzymywania alkoholi polega na wymianie atomu chlorowca X w chlorowcopochodnych (str. 179) na grupę wodorotlenową



Metodą tą można otrzymywać alkohole pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe w zależności od budowy rodnika $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

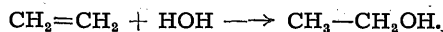
Czasami, chcąc otrzymać alkohol z halogenku alkilowego, działa się nań najpierw octanem srebrnym, w wyniku czego powstaje ester kwasu octowego, np.



z którego przez hydrolizę otrzymuje się alkohol



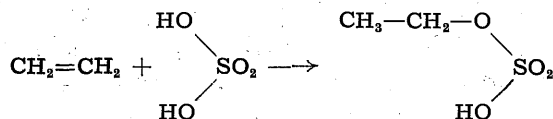
2. Przyłączanie wody do węglowodorów etylenowych. Na przykład



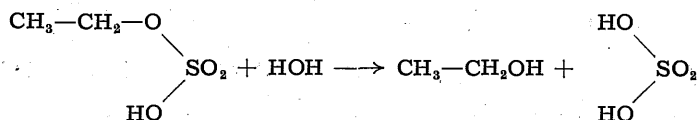
Reakcja ta zachodzi pod wpływem ogrzewania węglowodorów etylenowych z wodą w obecności kwasu siarkowego, chlorku cynkowego itp. Substancje te działają jako katalizatory, tzn. pod koniec reakcji otrzymujemy je

* Liczbę oznaczającą położenie grupy wodorotlenowej umieszcza się czasem nie na końcu, lecz na początku nazwy głównego łańcucha węglowego alkoholi; dzięki temu łatwiej można odmieniać te nazwy przez przypadki, np. 2-propanolem, 2-metylo-2-propanolem, 2,3-dwumetylo-1-butanolem itp.

w stanie nie zmienionym. Jednak w przypadku kwasu siarkowego tworzy się zupełnie określony produkt pośredni, zwany kwasem etylosiarkowym



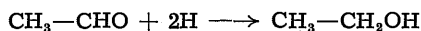
Kwas etylosiarkowy reaguje z wodą tworząc alkohol i kwas siarkowy



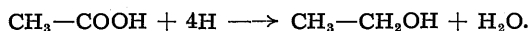
Reakcja ta jedynie w przypadku etylenu prowadzi do powstawania alkoholu pierwszorzędowego. Homologi etylenu tworzą alkohole drugo- lub trzeciorzędowe.

3. Działanie kwasu azotawego na aminy (str. 257). Alkohole można otrzymać działaniem kwasu azotawego na aminy pierwszorzędowe, przy czym w zależności od budowy rodnika tworzy się alkohol pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowy. Czasem jednocześnie z alkoholami powstają w znacznej lub nawet przeważającej ilości węglowodory nienasycone.

4. Redukcja aldehydów lub kwasów organicznych. W reakcji tej otrzymujemy alkohole pierwszorzędowe, np.



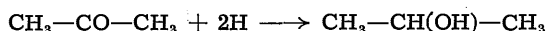
lub



Zazwyczaj poddaje się redukcji nie same kwasy, lecz ich pochodne: chlorki, bezwodniki lub estry. Szczególnie często stosuje się redukcję estrów wodorem *in statu nascendi*, który otrzymuje się działając sodem na wrzący alkohol (Bouveault).

Ostatnio w praktyce laboratoryjnej zamiast sodu używa się wodorku litowo-glinowego LiAlH_4 .

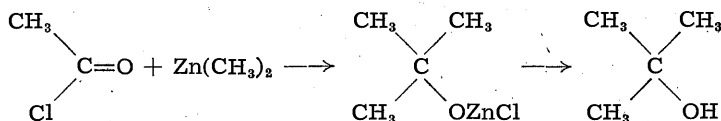
5. Redukcja ketonów. Przez redukcję ketonów otrzymuje się alkohole drugorzędowe, np.



6. Działanie związków metaloorganicznych na związki zawierające grupę karbonylową. Alkohole powstają w wielu reakcjach związków metaloorganicznych z różnymi związkami zawierającymi grupę karbonylową >C=O . Dobierając związki

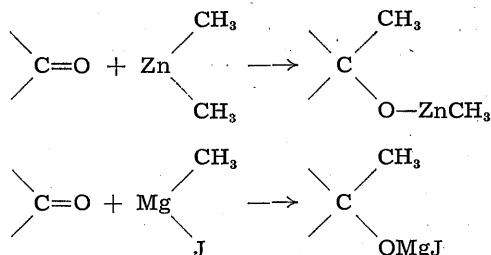
karbonylowe o odpowiedniej budowie można otrzymywać alkohole zarówno pierwszorzędowe, jak też drugo- i trzeciorzędowe.

Reakcje te odegrały dużą rolę w historii chemii, a i teraz jeszcze znajdują szerokie zastosowanie do otrzymywania na skalę laboratoryjną alkoholi o określonym składzie i budowie. W ten właśnie sposób Butlerow pierwszy otrzymywał alkohole trzeciorzędowe

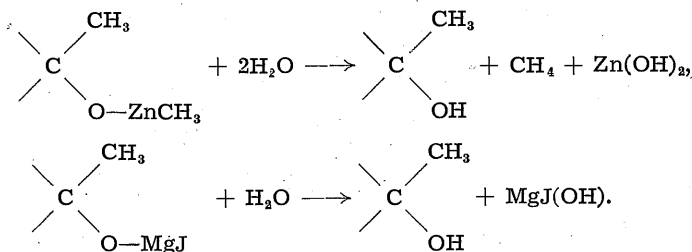


których istnienie przewidział na podstawie sformułowanej przez siebie teorii budowy związków organicznych. Obecnie do syntez alkoholi używa się soli alkiłmagnezowych (Barbier, Grignard*).

Ogólnie biorąc, reakcja ta polega na przyłączaniu cząsteczki związku metaloorganicznego do grupy karbonylowej, przy czym rodnik (alkil) łączy się z atomem węgla, a pozostała część cząsteczki związku metaloorganicznego — z atomem tlenu:

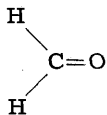


Otrzymane związki rozkładają się pod działaniem wody, tworząc alkohole:

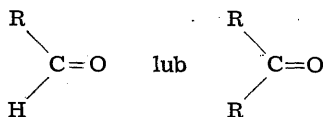


* Victor Grignard (1871—1935), chemik francuski. Kontynuując badania swego nauczyciela Barbiera w dziedzinie syntez dokonywanych za pomocą związków magnezoorganicznych, opracował prostą i dogodną metodykę pracy („związki Grignarda“) i wykazał szerokie możliwości zastosowania związków magnezoorganicznych do najrozmaitszych syntez.

Grupę karbonylową zawierają aldehydy, ketony, kwasy oraz tzw. pochodne kwasowe (str. 276). Ponieważ najprostszy z aldehydów — aldehyd mrówkowy, czyli formaldehyd, ma budowę

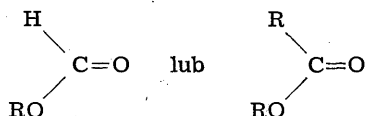


w pozostałych zaś aldehydach i ketonach atomy wodoru podstawione są przez rodniki alkilowe (jeden w aldehydach i dwa w ketonach)

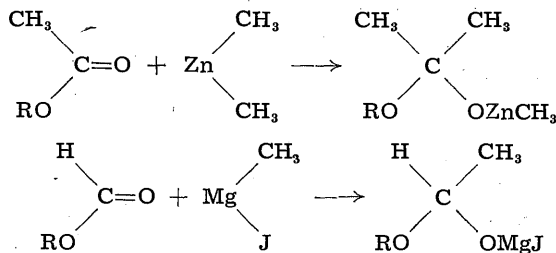


więc w wyżej wymienionych reakcjach tworzą się następujące związki: z aldehydu mrówkowego — alkohole pierwszorzędowe (Tiszczenko), z innych aldehydów — alkohole drugorzędowe (reakcja Wagnera), a z ketonów — alkohole trzeciorzędowe (reakcja Zajcewa).

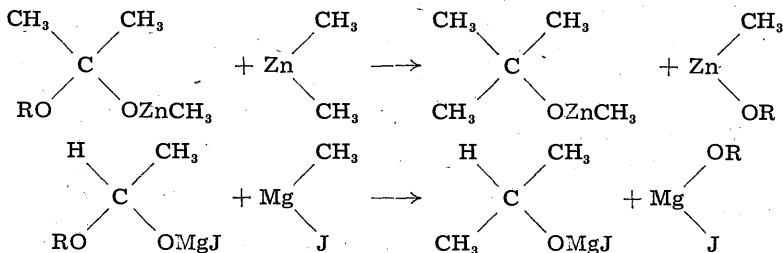
W przypadku estrów kwasu mrówkowego lub innego kwasu karboksylowego



reakcja ze związkami metaloorganicznymi przebiega dwustopniowo. Początkowo następuje przyłączenie do grupy karbonylowej:

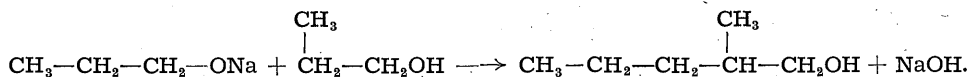


W drugim stadium reszta RO zostaje podstawiona przez alkil związku metaloorganicznego:



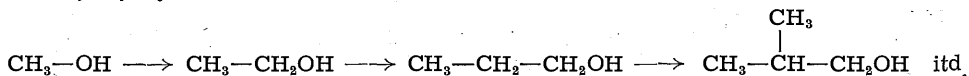
Pod działaniem wody otrzymane związki rozkładają się, przy czym w przypadku estrów kwasu octowego i wyższych kwasów, a także chlorków tych kwasów (użytych jako substancje wyjściowe) powstają alkohole trzeciorzędowe. W przypadku estrów kwasu mrówkowego otrzymuje się alkohole drugorzędowe.

7. Synteza wyższych alkoholi z niższych. Podczas ogrzewania alkoholowych roztworów alkoholatów metali alkalicznych zachodzi synteza wyższych alkoholi z niższych. Tak np. z alkoholatu otrzymanego z alkoholu propylowego powstaje tzw. alkohol dwupropylowy. Reakcja przebiega według równania



Jak wykazał Markownikow, reakcja ta zachodzi również podczas ogrzewania alkoholi ze stałym wodorotlenkiem potasowym.

Prawdopodobnie, analogiczne reakcje są przyczyną tworzenia się wyższych alkoholi z mieszaniny tlenku węgla i wodoru w obecności metali grupy żelaza jako katalizatorów (str. 172). Najpierw powstaje tu alkohol metylowy, z którego następnie tworzą się wyższe alkohole



Otrzymywana tą metodą mieszanina (*syntol*) zawiera oprócz dużej ilości alkoholi nasyconych również aldehydy, ketony i kwasy, będące prawdopodobnie produktami dalszych przemian alkoholi (F. Fischer).

W określonych warunkach można tą drogą otrzymać z tlenku węgla i wodoru alkohol n-propylowy i izobutylowy.

Własności fizyczne. Niższe homologe alkoholi są cieczami, wyższe — ciałami stałymi. Homologiczna różnica temperatur wrzenia niższych alkoholi pierwszorzędowych normalnych jest w przybliżeniu stała i wynosi około 20° (tabl. 3). Niższe alkohole włącznie z propylowym mieszają się z wodą w każdym stosunku; następne homologe mają rozpuszczalność w wodzie ograniczoną; wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego rozpuszczalność alkoholi maleje, tak że wyższe homologe są praktycznie nierozpuszczalne. Charakterystyczny zapach niższych alkoholi jest słaby, natomiast środkowych homologów — silny, czasem nawet przykry. Wyższe alkohole są bezwonne.

Spśród alkoholi izomerycznych pierwszorzędowe mają wyższe temperatury wrzenia niż drugorzędowe, te zaś wyższe niż trzeciorzędowe; alkohole normalne wrzą w temperaturach wyższych niż alkohole o rozgałęzionych łańcuchach węglowych.

Gęstości wszystkich alkoholi są mniejsze od jedności.

Alkohole trzeciorzędowe posiadają specyficzny zapach, przypominający

Pierwszorzędowe alkohole normalne

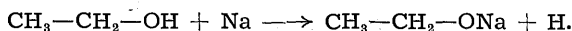
Tablica 3

Nazwa	Wzór	Tempera- tura topnienia °C	Tempera- tura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczyn- nik załama- nia n_D^{20}
Metylowy	CH_3OH	-97,1	64,7	0,791	1,3289
Etylowy	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-110,5	78,3	0,790	1,3614
Propylowy	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-127,0	97,2	0,803	1,3856
Butylowy	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	-89,6	117,9	0,809	1,3993
Amylowy	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	-78,2	137,8	0,814	1,4099
Heksylowy	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	-51,6	155,7	0,820	1,4183
Heptylowy	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	-35,2	176,3	0,821	1,4253
Oktylowy	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	-14,0	194,5	0,826 (d_4^{25})	1,4296
Nonylowy	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	- 5	213,5	0,828 (d_4^{25})	1,4343
Decylowy	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	7	231	0,830	1,4358
Dodecylowy	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	24	257	0,831	—
Heksadecylowy	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	49,5	189,5	(w temp. topn.) 0,818	—
(cetylowy)			(15 mmHg)	(w temp. topn.)	
Oktadecylowy	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	59	210,5	0,805	—
			(15 mmHg)	(w temp. topn.)	

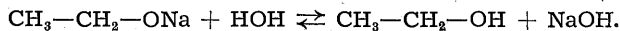
zapach pleśni; mają one najwyższą ze wszystkich izomerów temperaturę topnienia. Tak np. spośród alkoholi butylowych jedynie trójmetylokarbinol jest w zwykłej temperaturze ciałem stałym (temp. topn. 25,5°).

Własności chemiczne

1. Powstawanie alkoholanów. Atom wodoru grupy wodorotlenowej może pod działaniem metali alkalicznych ulec podstawieniu przez te metale, przy czym tworzą się rozpuszczalne w alkoholu ciała stałe zwane alkoholanami:



Przez działanie wodą na alkoholan otrzymuje się z powrotem alkohol

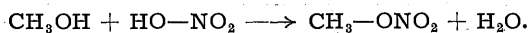


Reakcja ta jest odwracalna.

Oprócz alkoholanów metali alkalicznych znane są alkoholany metali ziem alkalicznych, glinu i in.

2. Działanie halogenków fosforu. Reakcja ta, prowadząca do powstania halogenków alkilowych omówiona już została na str. 177.

3. Działanie kwasów (estryfikacja). Podczas reakcji alkoholi z kwasami wydziela się woda i powstają związki zwane *estrami*



Tablica 4

Alkohole izomeryczne (od C₃ do C₅)

Nazwa	Wzór	Tempe- ratura topnie- nia °C	Tempe- ratura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współ- czynnik załama- nia n_D^{20}
Alkohole propylowe	C ₃ H ₇ OH				
1) propanol-1, n-propy- lowy (I-rzędowy)	CH ₃ CH ₂ —CH ₂ OH	—127,0	97,2	0,803	1,3856
2) propanol-2, izopropy- lowy (II-rzędowy)	CH ₃ —CH(OH)—CH ₃	—88,5	82,4	0,785	1,3775
Alkohole butylowe	C ₄ H ₉ OH				
1) butanol-1, n-butylo- wy (I-rzędowy)	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ OH	—89,6	117,9	0,809	1,3993
2) butanol-2, butylowy II-rzędowy, metylo- etylo-karbinol	CH ₃ —CH ₂ —CH(OH)—CH ₃	—	99,5	0,808	1,3972
3) 2-metylopropanol-1, izobutyłowy	(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ OH	—	108,1	0,802	1,3950
4) 2-metylopropanol-2, butylowy III-rzędo- wy, trójmetylokarbi- nol	(CH ₃) ₃ COH	25,5	82,8	0,786*	1,3878
Alkohole amylowe	C ₅ H ₁₁ OH				
1) pentanol-1, alkohol n-amylowy	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —CH ₂ OH	—78,2	137,8	0,814	1,4099
2) 3-metylobutanol-1, izobutylokarbinol, alkohol izoamylowy (opt. nieczynny alko- hol amylowy ferment- acyjny)	(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —CH ₂ OH	—	132,1	0,814	1,4058
3) 2-metylobutanol-1, (opt. czynny alkohol fermentacyjny)	(CH ₃)(C ₂ H ₅)CH—CH ₂ OH	—	129,4	0,819	1,4109
4) pentanol-2, metylo-n- propylokarbinol (II- rzędowy amylowy opt. czynny)	CH ₃ (CH ₂) ₂ —CH(OH)CH ₃	—	119,2	0,813	1,4053
5) 3-metylobutanol-2, metyloizopropylokar- binol (alkohol amylo- wy opt. czynny fuzlo- wy)	(CH ₃) ₂ CH—CH(OH)—CH ₃	—	113,3	0,816	1,3973

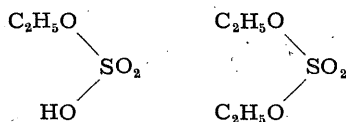
Gęstość stopionego alkoholu.

c. d. tabl. 4

Nazwa	Wzór	Tempe- ratura topnie- nia °C	Tempe- ratura wrze- nia °C	Gęstość d_4^{20}	Współ- czynnik załama- nia n_D^{20}
6) pentanol-3, dwuetylokarbinol (II-rzędowy amyłowy opt. nieczynny)	$(C_2H_5)_2CHOH$	—	115,7	0,822	1,4097
7) 2-metylobutanol-2, dwumetyloetylokarbinol (III-rzędowy amyłowy)	$(CH_3)_2(C_2H_5)COH$	—8,4	101,7	0,811	1,4046
8) 2,2-dwumetylopropanol-1, pseudobutylokarbinol	$(CH_3)_3C-CH_2OH$	53	113,5	—	—

Ta ważna reakcja, zwana reakcją estryfikacji, wykazuje zewnętrzne podobieństwo do reakcji zobojętniania kwasu zasadą (choć pod względem własności estry nie są wcale podobne do soli).

Podobnie jak przy zobojętnianiu kwasów dwuzasadowych tworzą się sole kwaśne i obojętne, tak też estryfikacja kwasu dwuzasadowego, np. siarkowego, może prowadzić do powstawania estru kwaśnego, zwanego *kwasek alkilosiarkowym*, lub estru obojętnego



przy czym z kwasem siarkowym reaguje jedna lub dwie cząsteczki alkoholu.

Biorąc pod uwagę reakcję estryfikacji i reakcję tworzenia alkoholanów można stwierdzić, że alkohol, podobnie jak woda, wykazuje bardzo słabe własności zasadowe, obok jeszcze słabszych własności kwasowych.

W odróżnieniu od reakcji zobojętniania, która, jak wiadomo, jest reakcją jonową (a więc sprowadza się do połączenia jonów wodoru z jonami wodorotlenowymi) i dlatego przebiega natychmiastowo, reakcja estryfikacji, podobnie jak ogromna większość reakcji związków organicznych, nie jest reakcją jonową i przebiega powoli.

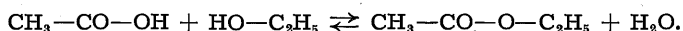
Reakcje estryfikacji są odwracalne, zatem ograniczone stanem równowagi. Reakcje odwrotne w stosunku do estryfikacji, polegające na tym, że ester przyłącza wodę i tworzy z powrotem alkohol i kwas, noszą nazwę *reakcji hydrolizy*.

Estryfikacja alkoholi kwasami organicznymi oraz słabymi kwasami mineralnymi przebiega bardzo wolno. Reakcję tę przyspiesza obecność mocnych kwasów mineralnych, które wytwarzają duże stężenie jonów wodorowych, będących katalizatorami reakcji estryfikacji. Z tej samej przyczyny estryfikacja alkoholi mocnymi kwasami mineralnymi przebiega szybko.

Jak wykazały klasyczne badania Mienszutkina*, szybkości są różne w przypadku różnych alkoholi. Najwyższe wartości osiągają one w przypadku alkoholi pierwszorzędowych, a najniższe — trzeciorzędowych. Zasada ta nie zawsze jednak znajduje potwierdzenie i dlatego możliwość ustalenia — na podstawie badań szybkości i stałej równowagi reakcji estryfikacji — czy dany alkohol jest pierwszorzędowy, drugorzędowy, czy też trzeciorzędowy, jest ograniczona.

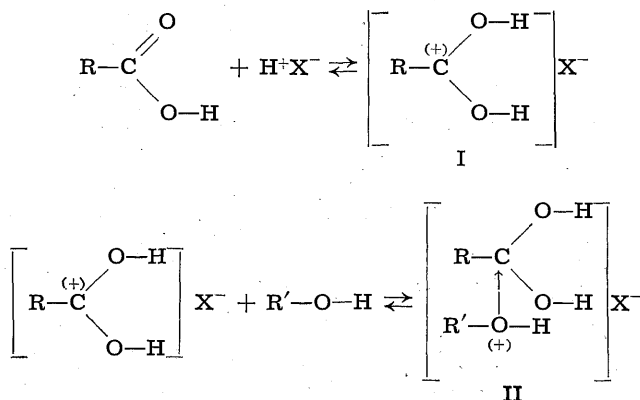
Badania Mienszutkina były pierwszymi podstawowymi badaniami fizykochemicznymi nad kinetyką procesów chemicznych w dziedzinie związków organicznych. Stanowią one punkt wyjścia dla wszystkich późniejszych badań w tym kierunku.

Reakcje estryfikacji są typowymi reakcjami odwracalnymi; np. reakcję estryfikacji alkoholu etylowego kwasem octowym można przedstawić następującym równaniem:

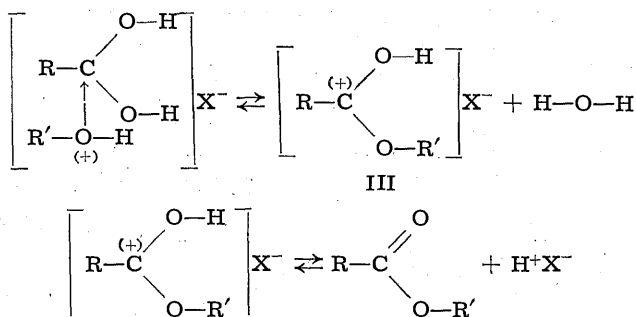


Reakcje te przebiegają szybciej w obecności mocnych kwasów mineralnych, służących jako źródło jonów wodoru, które są właśnie katalizatorami tej reakcji.

Dla wytłumaczenia tego działania katalitycznego zaproponowano następujący schemat:



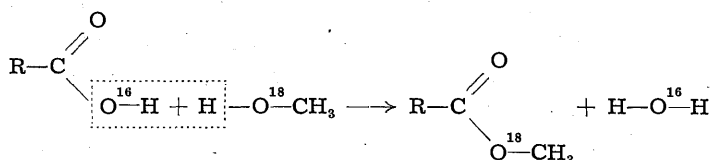
* Mikołaj Aleksandrowicz Mienszutkin (1842—1907), uczeń Sokołowa. Ukończył Uniwersytet Petersburski w 1862 r., a od 1869 r. był profesorem tegoż uniwersytetu. Był stałym redaktorem pisma *Żurnal Russkogo Fiziko-Chimicznego Obszczestwa* od chwili jego założenia (1868). Przez długi czas pozostawał zwolennikiem teorii typów i poglądów Kolbego, polemizując z Butlerowem.



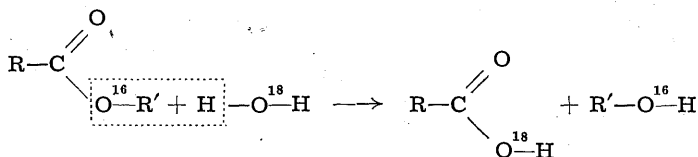
Według tego schematu tlen grupy karbonylowej łączy się z protonem (kationem kwasu mineralnego) i daje początek kationowi oniowemu I, który przyłącza cząsteczkę alkoholu tworząc złożony kompleks przejściowy II, zdolny do ponownego rozpadu, prowadzącego do odszczepienia się wody i powstania oniowego kationu estru III. Ten ostatni regeneruje kwas mineralny (katalizator) wytwarzając przy tym cząsteczkę estru.

Dzięki zastosowaniu metody „znaczonych atomów” udało się wykazać, że podczas estryfikacji kwasu alkoholem cząsteczka wody wydzielającej się w reakcji powstaje z grupy wodorotlenowej kwasu i z wodoru oderwanego od alkoholu (jak to wynika z podanego schematu), a nie z grupy wodorotlenowej alkoholu i wodoru grupy karboksylowej.

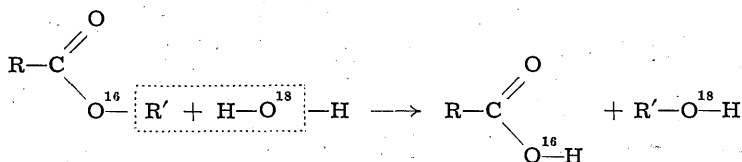
W wyniku estryfikacji kwasu benzoowego alkoholem metylowym zawierającym ciężki izotop tlenu O^{18} otrzymano ester, w skład którego wchodził ów izotop



Podobne badanie procesu hydrolizy estrów za pomocą wody zawierającej ciężki izotop tlenu wykazało, że hydroliza przebiega według następującego schematu:



a nie



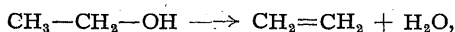
ponieważ tlen O^{18} wchodził w skład powstałego w reakcji kwasu, a nie w skład alkoholu.

Obecność lub nieobecność tlenu O^{18} ustalono przez spalanie próbek substancji i oznaczenie w powstających przy tym produktach (CO_2 i H_2O) zawartości ciężkiego izotopu tlenu O^{18} .

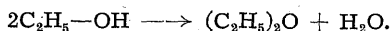
Jak widać z podanego przykładu, stosując metodę „znaczonych atomów” można obecnie zgłębić mechanizm reakcji chemicznych. Jako „znaczone atomy” stosuje się ciężki izotop wodoru H^3 , tlenu O^{18} itp., a jeszcze częściej — promieniotwórcze izotopy innych pierwiastków.

Jako reakcję analogiczną do estryfikacji można traktować również działanie kwasów chlorowcowodorowych na alkohole, prowadzące do powstawania halogenków alkilowych (str. 177). Reakcja ta przebiega najłatwiej w przypadku alkoholi trzeciorzędowych.

4. O d j ę c i e w o d y (dehydratacja). W reakcji odszczepienia wody od alkoholi mogą powstawać albo węglowodory nienasycone (szeregu etyleny), albo też etery. W pierwszym przypadku cząsteczka wody wydziela się z jednej cząsteczki alkoholu (z wyjątkiem metylowego)



w drugim przypadku — z dwóch cząsteczek alkoholu

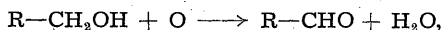


Węglowodory nienasycone mogą powstawać podczas ogrzewania alkoholu z kwasem siarkowym, chlorkiem cynku oraz z niektórymi innymi chlorowcopochodnymi metali ciężkich i niemetalu, jak również podczas przepuszczania par alkoholu przez ogrzany tlenek glinu.

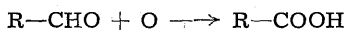
Etery tworzą się podczas ogrzewania alkoholu, użytego w nadmiarze, z kwasem siarkowym oraz podczas przepuszczania par alkoholu przez ogrzany bezwodny siarczan glinu lub przez bezwodne aluny.

5. U t l e n i a n i e. Reakcje utleniania odgrywają dużą rolę w ustalaniu budowy substancji organicznych, ponieważ przebiegają one w różny sposób dla alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych.

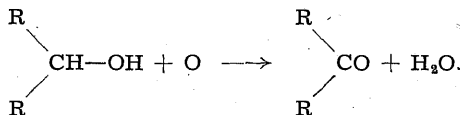
Działanie środków utleniających skierowane jest przede wszystkim na atom już „utleniony”, tzn. połączony z tlenem. Z alkoholi pierwszo- i drugorzędowych powstają przy tym najpierw związki zawierające w cząsteczce taką samą liczbę atomów węgla, jaka była początkowo w alkoholu. W przypadku alkoholi pierwszorzędowych pierwszymi produktami utleniania są aldehydy



które następnie mogą utlenić się na kwasy

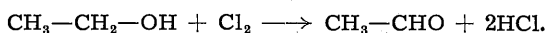


Alkohole drugorzędowe utleniają się na ketony



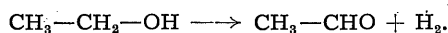
Utlenianie alkoholi trzeciorzędowych, jak również dalsze utlenianie ketonów prowadzi do przerywania wiązania między atomami węgla, czyli do rozpadu łańcucha węglowego. Zazwyczaj w tych przypadkach utlenieniu ulega przede wszystkim „utleniony” atom węgla, w wyniku czego zostają przerywane wiązania między nim a sąsiednimi rodnikami.

6. Działanie chlorowców. Pod działaniem chlorowców na alkohole tworzą się najpierw aldehydy z alkoholi pierwszorzędowych, a z drugorzędowych — ketony, np.



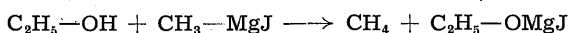
Dalsze działanie chlorowców prowadzi do podstawienia atomów wodoru w aldehydach i ketonach przez atomy chlorowców (str. 185, 238).

7. Odszczepienie wodoru (odwodornienie). Alkohole pierwszo- i drugorzędowe mogą również przechodzić w aldehydy i ketony podczas przepuszczania par alkoholu nad rozżarzonymi metalami: żelazem, cynkiem i in., przy czym alkohol rozkłada się dając aldehyd (lub keton) i wodór



Szczególnie łatwo, nawet w niższej temperaturze, przebiega ta reakcja w obecności drobno sproszkowanej miedzi (S a b a t i e r).

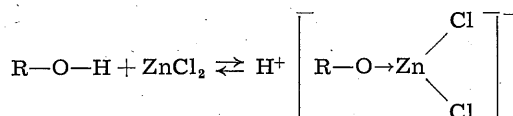
8. Działanie związków magnezoorganicznych. Podczas reakcji alkoholi ze związkami magnezoorganicznymi alkil związku magnezoorganicznego łączy się z wodorem grupy wodorotlenowej tworząc węglowodór nasycony. Na miejsce wodoru grupy wodorotlenowej alkoholu wchodzi reszta związku metaloorganicznego, np.

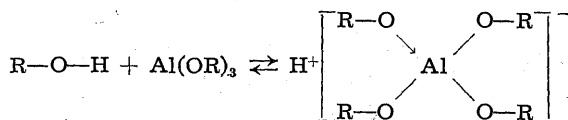


Powstający w reakcji metan można zebrać i zmierzyć jego objętość, co znajduje zastosowanie do ilościowego oznaczania grup wodorotlenowych w alkoholach (C z u g a j e w, C e r e w i t i n o w).

WŁASNOŚCI KWASOWE PRODUKTÓW PRZYŁĄCZENIA SOLI DO ALKOHOLI

Stałe dysocjacji alkoholi wyrażają się liczbami mniejszymi od 10^{-14} . Alkohole są więc nadzwyczaj słabymi „kwasami”, słabszymi od wody. Świadczy o tym bardzo mała trwałość anionów alkoholowych $[\text{R}-\text{O}]^-$. Jednakże przez rozpuszczenie w alkoholach chlorków niektórych metali, np. ZnCl_2 , AlCl_3 , jak również alkoholatów glinu, magnezu i niektórych innych tworzą się związki

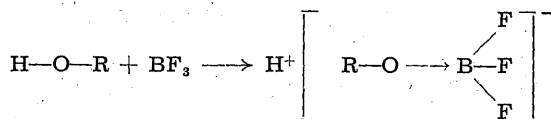




o znacznie silniejszych właściwościach kwasowych niż odpowiednich alkoholach. Oznacza to, że powstałe aniony kompleksowe są trwalsze od anionów alkoholanych. Trwałość ta uwarunkowana jest tym, że tworzeniu się anionu kompleksowego towarzyszy wydzielanie energii.

Substancje, które po rozpuszczeniu uaktywniają atomy wodoru w cząsteczkach rozpuszczalnika w ten sposób, że cząsteczki te stają się zdolne do dysocjacji na jony wodoru lub kompleksowe jony typu H_3O^+ (w przypadku wody) nazywa się czasami *ansolwokwasami*, przez analogię z anhydrokwasami (bezwodnikami aquokwasów). Z tego punktu widzenia ZnCl_2 , AlCl_3 , $\text{Al(OC}_3\text{H}_7)_3$ itp. należy traktować jako ansolwokwasy.

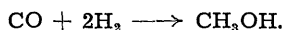
W niektórych przypadkach tworzące się z alkoholi kwasy są bardzo mocne i mogą być destylowane pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako przykład można podać związki kompleksowe z fluorkiem boru, typu $\text{BF}_3 \cdot \text{ROH}$



Oprócz związków typu $\text{BF}_3 \cdot \text{ROH}$ istnieją związki typu $\text{BF}_3 \cdot 2\text{ROH}$.

Alkohol metylowy CH_3OH , czyli metanol (również: spirytus drzewny lub karbinol) można otrzymać jedną z ogólnych metod otrzymywania alkoholi. Jednakże przez długi okres czasu jedynym jego źródłem były produkty suchej destylacji drewna. Warstwa wodna tworząca się obok smoły drzewnej podczas powolnej destylacji drewna zawiera 1—2% spirytusu drzewnego oraz dużą ilość kwasu octowego (10%) i niewielką — acetonu (0,5%). Kwas octowy zubożnia się wapnem gaszonym, po czym alkohol metylowy oczyszcza się przez destylację frakcjonowaną oraz innymi sposobami.

Obecnie duże ilości alkoholu metylowego otrzymuje się przez redukcję tlenku węgla wodorem w temp. 220—300° pod ciśn. 150—600 atm, w obecności tlenku cynku i innych katalizatorów. Reakcja przebiega według równania



Do reakcji używa się gazu wodnego wzbogaconego w wodór. Syntetyczny alkohol metylowy* dzięki swej czystości i niskiej cenie coraz bardziej wypiera z rynku spirytus drzewny.

Czysty alkohol metylowy jest cieczą mieszącą się z wodą w każdym stosunku, o słabym zapachu przypominającym zapach alkoholu etylowego.

* W przemyśle syntetyczny alkohol metylowy nazywa się zazwyczaj *metanolem*.

Spirytus drzewny techniczny ma zapach przypalonych substancji, pochodzący od zawartych w nim zazwyczaj domieszek. Alkohol metylowy pali się bładoniebieskim płomieniem.

Alkohol metylowy daje wszystkie reakcje alkoholi pierwszorzędowych, lecz jest przy tym jedynym alkoholem, w którym atom węgla związany jest z grupą wodorotlenową i, oprócz tego, z trzema atomami wodoru. Dlatego w wyniku utlenienia otrzymujemy nie dwa, lecz trzy związki o tej samej liczbie atomów węgla. Oprócz aldehydu mrówkowego HCHO i kwasu mrówkowego HCOOH , jako końcowy produkt reakcji utleniania w roztworze wodnym tworzy się kwas węglowy CO(OH)_2 .

Z alkoholu metylowego otrzymuje się większość związków, za pomocą których zarówno w laboratorium, jak i w przemyśle wprowadza się grupę metylową do cząsteczek substancji organicznych. Z tego względu znajduje on szerokie zastosowanie w produkcji barwników organicznych, preparatów farmaceutycznych i in. Poza tym używa się go do skażania alkoholu etylowego oraz jako rozpuszczalnika, jako paliwa do silników itd. Alkohol metylowy jest znacznie bardziej trujący niż etylowy. Spożycie zaledwie 10 ml alkoholu metylowego często wywołuje ślepotę; większe dawki mogą spowodować śmierć.

Alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, czyli etanol, również można otrzymać za pomocą jednej spośród ogólnych metod otrzymywania alkoholi. Bardzo ważnym sposobem jego otrzymywania jest fermentacja alkoholowa.

Proces ten polega na tym, że jeden z najprostszych cukrów o składzie $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — cukier gronowy, czyli glikoza — otrzymywany na skalę techniczną ze skrobi, rozkłada się w obecności mikroorganizmów zwanych grzybkami drożdżowymi (*Saccharomyces cerevisiae*) na alkohol i dwutlenek węgla



Fermentacji alkoholowej ulega nie tylko cukier gronowy, lecz również inne cukry o składzie $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (heksozy). Cukier gronowy i inne heksozy, np. cukier owocowy (fruktoza), często występują w przyrodzie w soku owoców różnych roślin (np. cukier gronowy w soku winogron) oraz mogą być otrzymane z innych substancji organicznych (np. z cukru buraczanego lub trzcinowego) w procesie fermentacji. Zarodniki grzybków drożdżowych znajdują się zawsze w powietrzu (w cząsteczkach pyłu) i dlatego proces fermentacji roztworów cukrów jest zjawiskiem bardzo rozpowszechnionym, często spotykanym w życiu codziennym. Toteż otrzymywanie napojów alkoholowych było znane od najdawniejszych czasów.

W przyrodzie fermentacja alkoholowa zachodzi tak często, że alkohol etylowy, chociaż w minimalnych tylko ilościach, zawsze wchodzi w skład wód gruntowych, a jego pary — w skład powietrza.

Jeszcze w średniowieczu nauczono się otrzymywać alkohol wysokoprocentowy przez destylację sfermentowanych cieczy, ale w zupełnie czystym stanie (tzw. alkohol „absolutny“) otrzymano go dopiero na początku ubiegłego stulecia, kiedy to określono też jego skład jakościowy i ilościowy.

W przemyśle duże ilości alkoholu otrzymuje się z surowców roślinnych zawierających skrobię, np. z ziemniaków, zboża, ryżu i in. Bogaty w skrobię materiał rozdrabnia się i zaparza przegrzaną parą wodną w temp. 140—150°. Powstaje wtedy gęsta masa, zawierająca skrobię w postaci tzw. zaklejonej. Do ostudzonej masy dodaje się *słodu* — rozdrobnionych nasion kielkującego jęczmienia. W słodzie znajduje się *diastaza* — substancja zawierająca azot, należąca do grupy złożonych katalizatorów organicznych, wytwarzanych przez organizmy zwierzęce i roślinne, zwanych *enzymami* lub *fermentami*. Na skutek katalitycznego działania diastazy skrobia przyłącza wodę i przekształca się w maltozę — cukier o wzorze $C_{12}H_{22}O_{11}$. Przemiana ta zachodzi najszybciej w temp. około 62°. Do scukrzonego roztworu dodaje się drożdży i fermentację prowadzi się w temp. 33°. Dzięki obecności w drożdżach enzymu zwanego *maltazą* maltoza przyłącza wodę i rozpada się na glikozę, która potem ulega procesowi fermentacji alkoholowej. Po zakończeniu fermentacji ciecz zawierająca alkohol poddaje się destylacji frakcjonowanej (rektyfikacji) w specjalnych aparatach rektyfikacyjnych.

Przez destylację nie udaje się jednakże otrzymać alkoholu bezwodnego (absolutnego), gdyż alkohol etylowy, który sam wrze w temp. 78,3°, tworzy z wodą mieszaninę azeotropową, zawierającą około 4,5% wody i wrzącą w temp. 78,15°. W przemyśle otrzymuje się zazwyczaj taki właśnie roztwór, o mocy 96%, zwany spirytusem*. Aby otrzymać alkohol bezwodny, należy wodę zawartą w mieszaninie azeotropowej usunąć metodami chemicznymi, np. przez działanie wapnem palonym, wapniem metalicznym i in.

Wodę można też usunąć poddając destylacji mieszaninę spirytusu z niewielką ilością benzenu. Najpierw destyluje mieszanina trójskładnikowa (benzen, woda, alkohol) w temp. 64,85°, następnie — mieszanina dwuskładnikowa (alkohol, benzen) w temp. 68,25° i wreszcie czysty, bezwodny alkohol w temp. 78,3°.

Podczas fermentacji alkoholowej oprócz alkoholu etylowego tworzą się również substancje destylujące w niższej niż on temperaturze (aldehyd octowy) oraz inne, wrzące w wyższej temperaturze i będące mieszaniną

* Zawartość alkoholu w produktach technicznych wyraża się zazwyczaj w procentach objętościowych i mierzy się za pomocą specjalnego areometru, zwanego alkoholomierzem.

wyższych homologów etanolu, zwaną „olejem fuzlowym“. Poza tym powstają zawsze niewielkie ilości gliceryny i kwasu bursztynowego.

Alkohol etylowy jest bezbarwną cieczą o palącym smaku, mieszającą się z wodą w każdym stosunku; pali się niebieskawym, słabo świecącym płomieniem.

Alkohol etylowy znajduje szerokie zastosowanie do celów przemysłowych, m. in. do produkcji sztucznego kauczuku (Lebiediew), jako rozpuszczalnik w procesach ekstrakcji i krystalizacji oraz w produkcji lakierów i politur, do syntezy barwników organicznych i preparatów farmaceutycznych (chloroformu, chloralu, jodoformu i in.), do otrzymywania wyciągów leczniczych, konserwowania preparatów anatomicznych itp. W niektórych krajach używa się czasem alkoholu bezwodnego jako paliwa, zwłaszcza do silników spalinowych.

Duże ilości alkoholu są spożywane w postaci rozmaitych napojów alkoholowych. Z oczyszczonego, przedestylowanego alkoholu otrzymuje się jedynie pewną część napojów alkoholowych (wódkę, o mocy 40—50%, koniak itp.). Inne napoje alkoholowe (wina owocowe i gronowe, piwo, kwas, kumys, moszcz itp.) są naturalnymi produktami fermentacji soków zawierających substancje cukrowe.

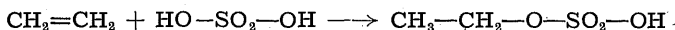
Do alkoholu przeznaczonego do celów przemysłowych dodaje się zazwyczaj różnych substancji skażających, co czyni go niezdatnym do picia.

W związku z rozwojem produkcji kauczuku syntetycznego z alkoholu etylowego ogromnie wzrosło znaczenie tego ostatniego w przemyśle. Dlatego też w ostatnich czasach prowadzone są intensywne prace poświęcone zagadnieniu otrzymywania alkoholu etylowego z surowców, które nie mogą być wykorzystane w przemyśle spożywczym. Pewne ilości alkoholu uzyskuje się przez fermentację mieszaniny węglowodanów (głównie glikozy) otrzymywanych przez hydrolizę celulozy zawartej w wiórkach drzewnych i innych odpadkach przemysłu drzewnego. Ten tzw. „spirytus hydrolizowy“ zawiera niewielką ilość praktycznie nie dającego się usunąć alkoholu metylowego, który tworzy się w czasie rozkładu ligniny zawartej w drewnie.

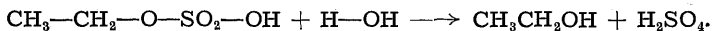
Wysunięto również projekty produkcji glikozy przez hydrolizę częściowo rozłożonej celulozy młodego torfu, ługów siarczynowych otrzymywanych w produkcji papieru i celulozy itp. Sposoby te nie mają na razie znaczenia praktycznego.

Nadzwyczaj szerokie perspektywy rozwoju ma metoda syntezy etanolu polegająca na przyłączeniu wody do etylenu, zawartego w gazach powstających w procesach krakowania, pirolizy lub koksowania oraz otrzymywanego przez częściową redukcję acetylenu.

Hydratację etylenu przeprowadza się za pomocą stężonego kwasu siarkowego (98%-owego)



Otrzymany w postaci roztworu kwas etylosiarkowy po rozcieńczeniu i ogrzaniu rozkłada się na alkohol etylowy i wolny kwas siarkowy



Po oddestylowaniu alkoholu, z kwasu siarkowego odparowuje się wodę, po czym może on być znów użyty do reakcji.

Alkohol etylowy można również otrzymać przez bezpośrednie przyłączenie wody do etylenu pod wysokim ciśnieniem.

FERMENTACJA ALKOHOLOWA

Zagadnienie przyczyn wywołujących fermentację alkoholową od dawna przykuwa uwagę uczonych. Chociaż dawno już wiadano, że fermentację wywołują drożdże, to jednak dopiero w latach 1836—1837 ustalono, że należą one do niższych roślin (grzybków). Z odkrycia tego wyciągnięto wniosek, że rozkład cukru na alkohol i kwas węglowy związany jest z procesami życiowymi organizmów („witalistyczna“ teoria fermentacji). L i e b i g przeciwstawił tej teorii „mechaniczną“ teorię fermentacji, według której życie drożdży jest zjawiskiem przypadkowo tylko towarzyszącym fermentacji, sama zaś fermentacja wywoływana jest przez nietrwałe, rozkładające się substancje organiczne. Ruchy rozkładających się cząsteczek przekazywane są cząsteczkom cukru, dzięki czemu następuje ich rozpad.

Przeprowadzone przez P a s t e u r a (1857) badania nad fermentacją alkoholową wykazały, że jest ona zawsze związana z obecnością grzybków fermentacyjnych, których zarodniki przenoszone są przez powietrze, oraz że uprzednie przegotowanie płynu (sterylizacja) i filtrowanie powietrza przez watę zapobiega fermentacji.

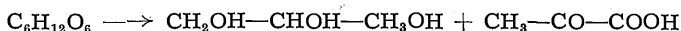
W 1871 r. M a n a s s e i n a wykazała, że fermentacja może przebiegać również bez mikroorganizmów. To spostrzeżenie potwierdził później B u c h n e r (1897). Okazuje się, że jeśli rozetrze się drożdże z drobnoziarnistym piaskiem kwarcowym i przesączy sok drożdżowy przez bardzo gęste sączki, które zatrzymują wszystkie komórki drożdżowe, zarówno żywe, jak i martwe, to otrzymany sok komórkowy pomimo braku w nim organizmów żywych, a zatem również procesów życiowych, wywołuje fermentację cukru, przy czym znikoma ilość soku powoduje przemianę ogromnych ilości cukru. Tak więc wydawało się rzeczą niewątpliwą, że fermentacja cukru wywoływana jest w sposób katalityczny przez jakąś

substancję zawartą w soku komórkowym; substancję tę nazwano *zymazą*. Później okazało się, że zymaza jest mieszaniną kilku enzymów (str. 204).

Znaczne uproszczenie do produkcji soku drożdżowego wprowadził A. Lebediew. Jego metoda polega na tym, że drożdże poddaje się długotrwałemu suszeniu w temp. 25–35°, a następnie — ekstrakcją wodą (w tej samej temperaturze); enzymy przechodzą przy tym do roztworu, który łatwo oczyszcza się z drożdży przeprowadzając go przez sączki z bibuły.

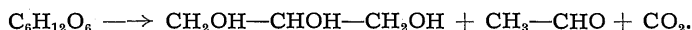
Dalsze badania nad fermentacją alkoholową doprowadziły do wniosku, że rozkład cukru na alkohol i dwutlenek węgla jest rezultatem szeregu reakcji chemicznych, z których każdą wywołuje prawdopodobnie inny enzym.

Prace Neuberga i jego uczniów dostarczyły wielu dowodów świadczących o tym, że produktami przejściowymi w procesach fermentacji alkoholowej jest gliceryna $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ oraz kwas pirogronowy $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$



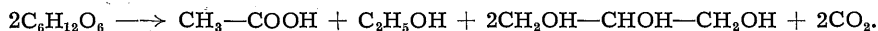
Ten ostatni pod wpływem zawartego w drożdżach enzymu zwanego *karboksylazą* rozpada się dalej na aldehyd octowy CH_3-CHO i CO_2 . Potwierdza to fakt, że otrzymany w inny sposób czysty kwas pirogronowy zachowuje się pod wpływem drożdży w podobny sposób.

W zwykłych warunkach fermentacji zawsze powstają niewielkie ilości gliceryny i aldehydu octowego. W obecności siarczynu sodowego (lub niektórych innych soli o odczynie słabo zasadowym) ilość tworzącej się gliceryny prawie dokładnie odpowiada następującemu równaniu:



Oprócz gliceryny tworzy się wtedy duża ilość aldehydu octowego i niewielka jedynie ilość alkoholu. Ten sam rezultat, chociaż z mniejszą wydajnością gliceryny, można osiągnąć przez dodanie fosforanu sodowego; na tym opiera się metoda otrzymywania gliceryny z glikozy na skalę przemysłową.

Jeżeli fermentacja przebiega w obecności alkaliów, powstaje wtedy również kwas octowy



Możliwy jest też inny przebieg reakcji w obecności grzybków wywołujących fermentację.

Alkohole fuzlowe powstają prawdopodobnie z substancji białkowych zawartych w grzybkach drożdżowych. Hipoteza Neuberga nie wyjaśnia dalszego losu gliceryny w przypadku normalnego przebiegu fermentacji. Obecnie wiemy, że proces fermentacji alkoholowej składa się z szeregu następujących po sobie przemian (por. schemat na str. 208), wywoływanych przez specjalne fermenty.

Stwierdzono, że nadzwyczaj ważną rolę w procesie fermentacji odgrywają pochodne kwasu fosforowego. W pierwszym stadium powstają estry cukrów (heksoz) i kwasu fosforowego.

Zródłem kwasu fosforowego jest kwas adenozynotrójfosforowy (w biochemii oznacza się go często skrótem ATF), który oddaje jedną ze swych trzech reszt kwasu fosforowego i przekształca się w kwas adenozynodwufosforowy (ADF). Najpierw tworzą się przy tym jednofosforany, a następnie dwufosforany heksozy, pochodne fruktofuranozy (str. 58). Pod działaniem fermentu *aldolazy* postać łańcuchowa tego estru ulega rozszczepieniu na cząsteczkę estru fosforowego aldehydu glicerynowego

wodornienie. Powstały kwas 1,3-dwufosfoglicerynowy oddaje resztę kwasu fosforowego związaną z grupą karboksylową i przekształca się w kwas 3-fosfoglicerynowy, ten zaś ulega izomeryzacji pod działaniem fermentu *fosfogliceromylazy* na kwas 2-fosfoglicerynowy, od którego pod wpływem fermentu *enolazy* odszczepia się woda, i w rezultacie tworzy się fosforan enolowej odmiany kwasu pirogronowego. Związek ten oddaje resztę fosforanową i przekształca się w kwas pirogronowy, z którego potem powstaje aldehyd octowy i CO_2 . Aldehyd octowy ulega uwodornieniu pod wpływem enzymów, z utworzeniem alkoholu etylowego.

Oderwany od enolu kwasu pirogronowego kwas fosforowy przyłącza się do powstałego na początku procesu kwasu adenozynodwufosforowego tworząc z powrotem kwas adenozynotrójfosforowy, niezbędny do fosforylowania i utlenienia nowej cząsteczki heksozy.

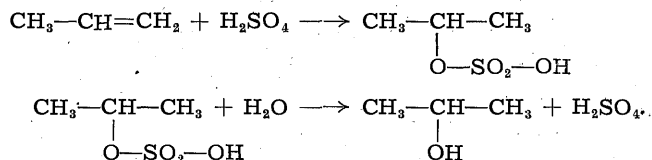
Tak przedstawia się główny kierunek fermentacji; na początku w wyniku reakcji ubocznej powstaje pewna ilość fosforanu gliceryny.

Oprócz szeregu *fermentów* w fermentacji odgrywają ważną rolę *kofermenty*, które są nośnikami wodoru w procesach redoksonowych i nośnikami kwasu fosforowego (kwas adenozynotrójfosforowy).

Alkohole propylowe

Alkohol n-propylowy $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, czyli *propanol-1*, występuje w oleju fuzowym, poza tym powstaje w czasie syntezy alkoholi z tlenku węgla i wodoru. Alkohol n-propylowy jest cieczą mieszającą się z wodą w każdym stosunku; temp. wrz. $97,2^\circ$.

Alkohol izopropylowy $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_3$, czyli *propanol-2*, można otrzymać przez redukcję acetonu; dawniej był to jedyny sposób jego otrzymywania stosowany w przemyśle. Natomiast obecnie sytuacja przedstawia się wręcz odwrotnie, alkoholu izopropylowego używa się bowiem do syntezy acetonu na skalę przemysłową. Alkohol izopropylowy, często zwany niesłusznie izopropanolem, otrzymuje się przez przyłączenie wody do propylenu (wyodrębnianego z gazów powstających w czasie krakowania i pirolizy ropy) w obecności kwasu siarkowego, podobnie jak przy otrzymywaniu etanolu z etylenu:



W czasie destylacji roztworów wodnych propanolu-2 tworzy się mieszanina azeotropowa o składzie 87,7% $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ i 12,3% H_2O , wrząca w temp. $80,4^\circ$.

Bezwodny alkohol izopropylowy jest cieczą o bardzo słabym zapachu, w małym stopniu przypominającym zapach alkoholi; wrze w temp. $82,4^\circ$, miesza się z wodą w każdym stosunku, lecz łatwo może być wydzielony z roztworu za pomocą soli kuchennej, potażu itp.

Duże ilości alkoholu izopropylowego przerabiane są na aceton. Poza tym stosuje się go zamiast alkoholu etylowego w przemyśle perfumeryjnym. Alkohol izopropylowy może również zastępować alkohol etylowy jako rozpuszczalnik.

Alkohole butylowe

Alkohol n-butylowy pierwszorzędowy $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, czyli butanol-1, otrzymywany jest obecnie w przemyśle przez fermentację gliceryny oraz glikozy, skrobi (i innych węglowodanów), zachodzącą pod wpływem działania bakterii: *Bacillus butylicus*, *Bacillus acetobutylicus*, *Granulobacter butylicus* i in. W procesie tym obok alkoholu butylowego tworzy się również aceton. Butanol-1 jest cieczą o zapachu alkoholowym i temp. wrz. 117° . Rozpuszcza się w 11 objętościach wody (w temp. 15°); z roztworów wodnych może być wydzielony za pomocą potażu lub chlorku wapnia. Używa się go jako rozpuszczalnika (zwłaszcza w produkcji lakierów) oraz do syntezy estrów i innych związków.

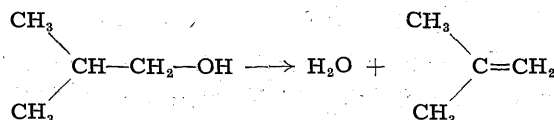
Pewne ilości butanolu-1 powstają podczas syntezy dwuwinyłu z alkoholu etylowego, w produkcji syntetycznego kauczuku metodą Lebediewa; może być również otrzymany przez uwodornienie aldehydu krotonowego.

Alkohol butylowy drugorzędowy $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$, czyli butanol-2 lub metyloetylokarbinol, otrzymywany jest przez hydratację pseudobutyleny w obecności kwasu siarkowego



Jest to ciecz o zapachu alkoholowym, rozpuszczająca się w wodzie w stopniu ograniczonym; temp. wrz. $99,5^\circ$; służy jako produkt wyjściowy do otrzymywania metyloetyloketonu w sposób analogiczny do syntezy acetonu z alkoholu izopropylowego.

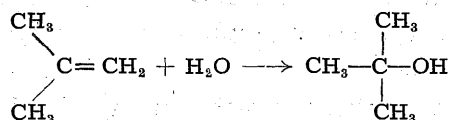
Alkohol izobutylov $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{OH}$, czyli 2-metylopropanol-1, wchodzi w skład oleju fuzlowego. Powstaje, obok innych alkoholi, przez syntezę z tlenku węgla i wodoru. Alkohol izobutylov ma ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, wrze w temp. $108,1^\circ$. Łatwo ulega odwodnieniu pod działaniem tlenku glinu w temp. $280\text{—}400^\circ$, przy czym tworzy się izobutylen



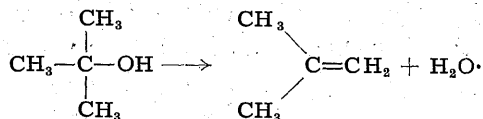
Polimery izobutyleny stosowane są jako namiastka kauczuku (o polimeryzacji węglowodorów nienasyconych patrz str. 371 i nast.)

Alkohol butylowy trzeciorzędowy $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, czyli trójmetylokarbinol lub 1,1-dwumetyloetanol-1, jest pierwszym przedstawicielem odkrytych

przez Butlerowa alkoholi trzeciorzędowych. Otrzymuje się go przez hydratację izobutyleny 58%-owym kwasem siarkowym



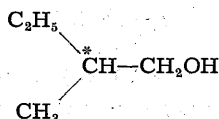
Trójmetylokarbinol jest w zwykłej temperaturze ciałem stałym o miłym zapachu, przypominającym kamforę. Z wodą miesza się w każdym stosunku. Bezwodny wrze w temp. 82,8° i zestala się, tworząc przezroczyste kryształki o temp. topn. 25,5°. Z wodą daje mieszaninę azeotropową o zawartości 78,2% alkoholu i temp. wrz. 79,9°. Trójmetylokarbinol jest produktem pośrednim przy otrzymywaniu czystego izobutyleny z gazów powstających podczas pirolizy i krakowania ropy i łatwo można z niego otrzymać izobutylen, przepuszczając go ponad tlenkiem glinowym w temperaturze powyżej 200°



Alkohole fuzlowe. Za pomocą destylacji frakcjonowanej można wyodrębnić z oleju fuzlowego alkohole homologiczne: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ oraz $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}^*$. Są to wszystko alkohole pierwszorzędowe. Alkohol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ jest alkoholem propylowym I-rzędowym o wzorze $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$. Spośród alkoholi butylowych w oleju fuzlowym występuje jedynie alkohol izobutylowy I-rzędowy $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH}$.

Główną częścią składową oleju fuzlowego jest mieszanina dwóch *alkoholi amyloowych*. W mieszaninie tej ilościowo przeważa *alkohol izoamyloowy* $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$, tzw. optycznie nieczynny alkohol amylowy fermentacyjny. Jest to ciecz o bardzo przykrym zapachu, słabo rozpuszczalna w wodzie i sama częściowo rozpuszczająca wodę. Jej pary wywołują podrażnienie błon śluzowych i kaszel. Obecnością tego alkoholu tłumaczy się nieprzyjemny zapach i szkodliwość nie oczyszczonego, surowego spirytusu.

Inny alkohol amylowy wchodzący w skład olejów fuzlowych ma budowę



* Z wyżej wrzących frakcji oleju fuzlowego Szorygin wyodrębnił alkohole: heksylowy, heptylowy, oktylowy i nonylowy; znajdują one zastosowanie do syntez substancji zapachowych.

i nosi nazwę optycznie czynnego alkoholu amyłowego, gdyż w jego cząsteczce znajduje się jeden asymetryczny atom węgla (str. 71), oznaczony we wzorze gwiazdką. Alkohol ten występuje w olejach fuzlowych w postaci stereoizomeru skręcającego płaszczyznę polaryzacji w lewo. Kąt skręcenia $[\alpha]_D^{20} = -5,90^\circ$.

Zapach jego jest o wiele mniej ostry niż zapach alkoholu izoamyłowego.

Alkohole amyłowe fermentacyjne znajdują pewne zastosowanie w przemyśle, głównie do produkcji estrów kwasu octowego (octan amyłu), oraz do innych celów.

Wyższe alkohole stałe. W głowie kaszalota — spokrewnionego z wielorybami zwierzęcia morskiego — znajduje się substancja tłuszczowa, zwana *spermacetem*. Substancja ta, stosowana do otrzymywania maści leczniczych, zawiera stały alkohol o wzorze $C_{16}H_{33}OH$, zwany *alkoholem cetylowym*, oraz jego ester z kwasem palmitynowym.

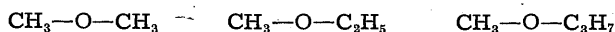
Wosk pszczeł i inne substancje woskowate zawierają estry alkoholi o jeszcze większej liczbie atomów węgla, jak również same alkohole. Z wosku pszczelego wyodrębniono *alkohol cerylowy* $C_{26}H_{53}OH$ o temp. topn. $78-79^\circ$ i *alkohol mirycylowy* $C_{30}H_{61}OH$ o temp. topn. $85,5^\circ$. Przeprowadzone niedawno badania wykazały, że alkoholi tych do chwili obecnej nie udało się otrzymać w stanie zupełnie czystym.

W różnych innych woskach występują również alkohole o 28, 32 i 34 atomach węgla.

ETERY

Eterami nazywamy substancje, w których dwa jednowartościowe rodniki alkilowe połączone są ze sobą za pośrednictwem atomu tlenu. Można je również traktować jako produkty reakcji podstawienia obydwu atomów wodoru w cząsteczce wody przez jednowartościowe rodniki alkilowe.

Szereg homologiczny eterów można wyprowadzić od najprostszego z nich — eteru dwumetyłowego lub po prostu metylowego — przez wymianę atomów wodoru w jednej z grup metylowych na reszty alkilowe:



itd. Może tu występować ten sam rodzaj izomerii, jak w przypadku alkoholi i w ogóle jednofunkcyjnych pochodnych węglowodorów parafinowych. Poza tym od każdego z członów tego szeregu można wyprowadzić nowy szereg homologiczny wprowadzając na miejsce drugiej grupy metylowej wyższe rodniki. Dzięki temu w eterach może występować spe-

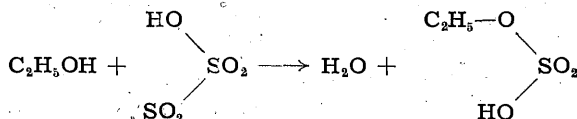
czalny rodzaj izomerii polegający na tym, że z atomem tlenu mogą być związane rodniki o różnym składzie. Tak np. eter $C_2H_5-O-C_2H_5$ jest izomerem eteru $CH_3-O-C_3H_7$, ponieważ ich wzór sumaryczny jest jednakowy — $C_4H_{10}O$. Ten typ izomerii nazywamy *metamerią*.

Etery zawierające dwa niejednakowe rodniki noszą nazwę *eterów mieszanych*.

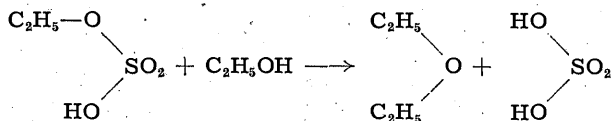
Nazwy eterów pochodzą od nazw rodników. Tak mamy na przykład eter metylowy (dwumetylowy), metyloetylowy, etylowy (dwyetylowy), metylopropylowy, metyloizopropylowy itd.

Sposoby otrzymywania

1. Działanie środków odwadniających. Klasyczna metoda otrzymywania eterów polega na działaniu kwasem siarkowym na alkohole. W reakcji tej w przypadku alkoholu etylowego powstaje najpierw kwas etylosiarkowy (Williamson)

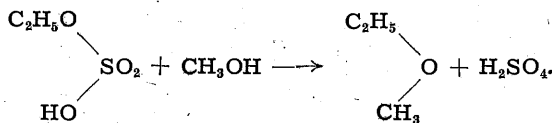


z którego podczas ogrzewania z nadmiarem alkoholu wydziela się z powrotem cząsteczka kwasu siarkowego i tworzy się eter



Tak więc po ukończeniu reakcji zregenerowany kwas siarkowy może znów reagować z alkoholem, tzn. odgrywa tu rolę katalizatora.

W drugim stadium reakcji można dodać innego alkoholu i wtedy powstaje eter mieszany



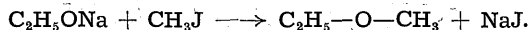
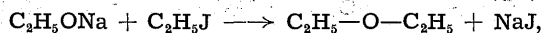
Powstająca w reakcji woda może być oddestylowana z eterem (wraz z niewielką ilością alkoholu), toteż teoretycznie wystarczyłaby niewielka ilość kwasu siarkowego, aby przekształcić na eter nieograniczone ilości alkoholu. Ponieważ jednak obok tworzenia się eteru przebiega jednocześnie reakcja utlenienia alkoholu kwasem siarkowym i redukcja tego ostatniego na dwutlenek siarki, więc w procesach ciągłych, prowadzonych w przemyśle, dodaje się co pewien czas kwasu siarkowego. Przez dodanie do kwa-

su siarkowego niektórych siarczanów (np. siarczanu glinowego) uzyskuje się większą wydajność eteru.

Eter powstaje również pod wpływem działania innych środków odwadniających, takich jak kwasy (kwas fosforowy, organiczne kwasy sulfonowe i in.) lub niektóre bezwodne sole (chlorek cynku, siarczan miedziowy i in.). Zaproponowano również metodę otrzymywania eteru na drodze suchej, polegającą na przepuszczaniu par alkoholu przez ogrzany do temp. 150—200° bezwodny alun.

Etery tworzą się poza tym jako produkty pośrednie syntezy olefin podczas przepuszczania par alkoholu nad tlenkiem glinowym, tlenkiem torowym itp. (str. 330).

2. Działanie halogenków alkilowych na alkohole. Drugi sposób otrzymywania eterów, stosowany wyłącznie w pracowniach, lecz mający znaczenie teoretyczne, polega na działaniu halogenków alkilowych na alkohole (Williamson). Za pomocą tej metody można otrzymywać zarówno etery symetryczne, jak i mieszane:

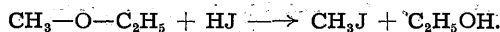


Podczas tej syntezy obok eterów tworzą się węglowodory nienasycone, które czasem są jedynymi produktami reakcji.

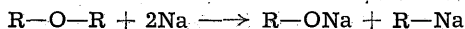
Własności. Etery otrzymywane z niższych alkoholi wrzą niżej niż odpowiednie alkohole. Eter metylowy oraz metyloetylowy są gazami; temp. wrz. pierwszego wynosi $-23,7^\circ$, a drugiego $10,8^\circ$. Etery, nawet niższe, nie mieszają się z wodą, lecz jedynie rozpuszczają się w niej bardzo słabo i w niewielkim stopniu same rozpuszczają wodę.

Etery są substancjami obojętnymi, bardzo mało reaktywnymi. Jednak ze stężonym, a zwłaszcza z dymiącym kwasem siarkowym zachodzi reakcja, w wyniku której tworzą się estry, zarówno kwaśne, jak i obojętne.

Jak to wynika z budowy eterów, atomy wodoru w grupach alkilowych nie mogą być podstawione przez metal, lecz dość łatwo ulegają wymianie na atomy chloru. Kwas jodowodorowy reaguje z eterem rozkładając go na alkohol i jodek alkilu



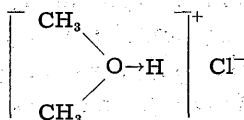
W niskiej temperaturze sód nie działa na etery; dopiero w podwyższonej temperaturze cząsteczka eteru rozpada się według równania



Jak wykazał Szorygin, powstające tu związki sodoorganiczne RNa łatwo ulegają dalszym przemianom (str. 319).

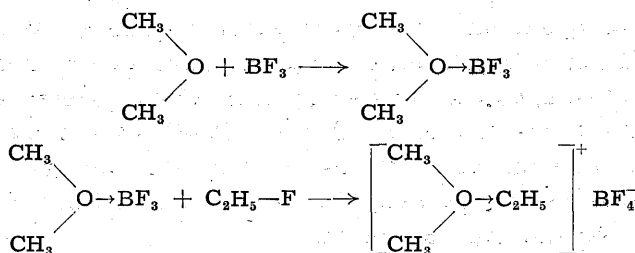
ZWIĄZKI OKSONIOWE

Etery mogą przyłączać cząsteczkę kwasu chlorowcowodorowego tworząc tzw. *związki oksoniowe*. Tak np. Friedel otrzymał w 1875 r. połączenie eteru z chlorowodorem o następującej budowie:



Obecnie znamy wiele związków utworzonych z mocnych kwasów i substancji organicznych zawierających tlen. W związkach tych atom tlenu przejawia własności zasadowe, podobnie jak atom azotu w solach amoniowych lub siarka w solach sulfoniowych. Przez analogię ze związkami amoniowymi substancje te traktuje się jako produkty reakcji podstawienia atomów wodoru w jonie hydroniowym H_3O^+ .

Ciekawe trójpodstawione sole oksoniowe otrzymał Meerwein (1937). Podczas działania fluorku etylu na związek powstały przez przyłączenie fluorku boru do eteru metylowego tworzy się czterofluoroboran dwumetyloetylooksoniowy



Woda rozkłada go momentalnie na eter i alkohol. Próba reakcji podwójnej wymiany z jodkiem sodu doprowadziła jedynie do powstawania produktów rozpadu oczekiwanego jodku dwumetyloetylooksoniowego, a mianowicie — eteru dwumetylowego oraz jodku etylu.

Eter etylowy $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Powstawanie eteru przez działanie kwasu siarkowego na alkohol odkryto jeszcze w pierwszej połowie XVI w. i wtedy właśnie nadano mu nieprawidłową nazwę eteru siarkowego, czasami używaną jeszcze obecnie.

Eter etylowy jest cieczą bardzo ruchliwą, bezbarwną, o dość miłym zapachu; temp. wrz. $35,6^\circ$, temp. topn. $-117,6^\circ$, gęstość 0,7135 (w temp. 20°). W temp. 20° w 100 częściach wody rozpuszcza się około 6,5 części eteru, a w 100 częściach eteru — około 1,25 części wody. Z alkoholem bezwodnym eter miesza się w każdym stosunku. Jest bardzo lotny i łatwo

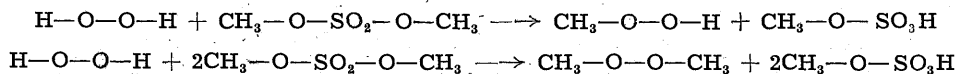
zapalny. Jego pary, rozprzestrzeniając się w powietrzu, tworzą mieszaniny wybuchowe, dlatego jest jednym z najniebezpieczniejszych materiałów łatwo palnych.

Eter jest o wiele bardziej trujący niż alkohol. Zażycie niewielkiej ilości eteru, jak również wdychanie jego par wywołuje najpierw wzmożoną czynność serca, następnie stan przypominający oszołomienie pod wpływem alkoholu i wreszcie stan zupełnej narkozy. Z tego względu eter używany jest w medycynie jako środek przyspieszający działanie serca, często w postaci mieszaniny z alkoholem. Do narkozy stosuje się parę eteru, czasem z domieszką chloroformu.

Eter jest doskonałym rozpuszczalnikiem tłuszczów i wielu innych substancji organicznych, dzięki czemu znajduje szerokie zastosowanie w laboratoriach jako rozpuszczalnik, do ekstrakcji i krystalizacji. Do tych samych celów używa się go w przemyśle, jednak zakres jego zastosowania jest ograniczony ze względu na niebezpieczeństwo pożaru.

ORGANICZNE ZWIĄZKI NADTLENOWE*

Podobnie jak przedtem wodę traktowaliśmy jako substancję macierzystą alkoholi i eterów, tak teraz biorąc za punkt wyjścia nadtlenek wodoru możemy utworzyć dwie nowe grupy związków organicznych: wodoronadtlenków $R-O-O-H$ oraz nadtlenków $R-O-O-R$. Działając siarczanami dwualkilowymi na nadtlenek wodoru można otrzymać jeden lub drugi z wymienionych typów związków, w zależności od warunków reakcji i proporcji, w jakich użyto odczynników:



Działając na nadtlenek wodoru kolejno dwoma różnymi estrami kwasu siarkowego można otrzymać nadtlenki mieszane $R-O-O-R'$.

Wodoronadtlenki organiczne

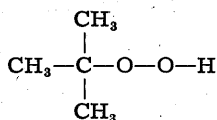
Wodoronadtlenki rodników alkilowych są cieczami oleistymi, o przykrym zapachu, przypominającym ozon, niszczącymi naskórek podobnie jak nadtlenek wodoru. Niższe człony tego szeregu są rozpuszczalne w wodzie, wyższe — w ograniczonym tylko stopniu.

* Nadtlenki i wodoronadtlenki kwasów omówione są na str. 280 i nast.

Wodoronadtlenek metylu $\text{CH}_3\text{—O—O—H}$ ostrożnie ogrzewany destyluje pod ciśn. 65 mmHg w temp. 38—40°.

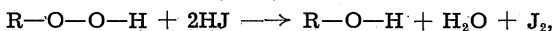
Wodoronadtlenki rodników pierwszorzędowych są nietrwałe i praca z nimi wymaga szczególnej ostrożności, gdyż w przypadku przegrzania lub przy zetknięciu z płomieniem mogą silnie eksplodować. Bardziej trwałe są wodoronadtlenki rodników drugorzędowych, np. wodoronadtlenek izopropylowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH—O—O—H}$. Jest to ciecz destylująca pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 107—109°.

Jeszcze bardziej trwałe są wodoronadtlenki rodników trzeciorzędowych; jako przykład może służyć wodoronadtlenek pseudobutyłu



Jest to ciecz krzepnąca w temp. $-13,5^\circ$ i wrząca w temp. 38—38,5°/18 mmHg. Roztwory 60%—owe (w trójmetylokarbinolu) nie przedstawiają w pracy żadnego niebezpieczeństwa.

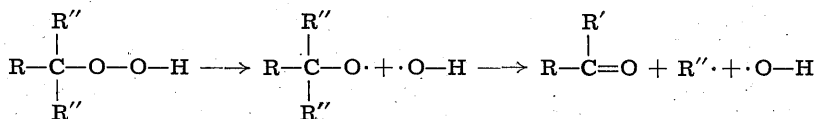
Wodoronadtlenki alkilowe wydzielają szybko jod z zakwaszonych roztworów KJ



co wykorzystuje się do ich jakościowego i ilościowego oznaczania.

Wodoronadtlenki alkilowe mają słabe własności kwasowe i pod działaniem alkaliów tworzą odpowiednie metalopochodne, np. NaOOR , Ba(OOR)_2 , które czasem udaje się wyodrębnić w postaci krystalicznej. Kwas węglowy momentalnie wypiera z tych „soli” wolne wodoronadtlenki.

Podczas termicznego rozkładu wodoronadtlenków najpierw powstają prawdopodobnie wolne rodniki (str. 365)

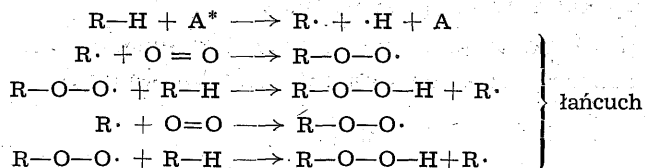


które mogą służyć jako związki inicjujące niektóre reakcje łańcuchowe, np. reakcje polimeryzacji związków winylowych lub dienowych (str. 375). W przemyśle w charakterze takiego inicjatora stosuje się wodoronadtlenek pseudobutyłu.

Jest bardzo prawdopodobne, że wodoronadtlenki alkilowe są w wielu przypadkach, jeśli nie w większości, pierwszymi produktami reakcji utlenienia związków organicznych. Fakty zebrane w ostatnich latach zdecydowanie potwierdzają tę możliwość.

Około pięćdziesiąt lat temu (1897 r.) B a c h* wysunął po raz pierwszy myśl, że podczas utleniania cząsteczka tlenu nie ulega rozpadowi na atomy, lecz przyłącza się jako całość do substancji utlenianej.

Obecnie zagadnienie mechanizmu utleniania związków węgla jest prawdopodobnie bliskie rozwiązania. Okazało się, że procesy utleniania są to reakcje łańcuchowe, wrażliwe na najmniejsze domieszki ciał obcych; na początku przebiegają one prawdopodobnie w następujący sposób:



Przez A^* oznaczono tu pobudzoną cząsteczkę związku inicjującego reakcję.

Wszystkie końcowe produkty reakcji utlenienia tworzą się na skutek dalszych przemian pierwotnie powstałych wodoronadtlenków.

Nadtlenki organiczne

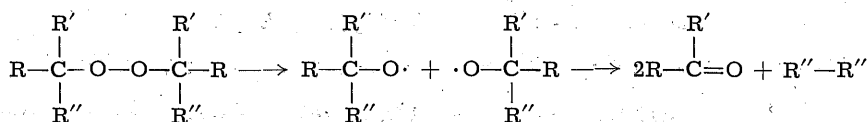
Symetryczne nadtlenki alkilowe są cieczami o nieco ostrym zapachu eterowym, wrzącymi w temperaturze niższej niż odpowiadające im wodoronadtlenki.

Nadtlenek metylu $\text{CH}_3\text{—O—O—CH}_3$ jest łatwo skraplającym się gazem; temp. wrz. $13,5^\circ$. Nadtlenek etylu $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—O—C}_2\text{H}_5$ wrze pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 64° , nadtlenek pseudobutylu $(\text{CH}_3)_3\text{C—O—O—C}(\text{CH}_3)_3$ — w temp. 109° . Są to ciecze oleiste, słabo rozpuszczalne w wodzie. Nadtlenki reagują z kwasem jodowodorowym o wiele trudniej niż wodoronadtlenki.

Nadtlenki rodników pierwszorzędowych i drugorzędowych mogą prawdopodobnie powstawać na skutek samoutleniania się eterów, np. etylowego i izopropylowego. Tym tłumaczą się wypadki eksplozji, które zdarzają się czasem w praktyce laboratoryjnej pod koniec destylacji rozтворów eterowych. Możliwe jednak, że bezpośrednią przyczyną tych wybuchów nie są nadtlenki alkilowe, lecz powstające w wyniku ich rozpadu o wiele bardziej niebezpieczne nadtlenowe pochodne aldehydów i ketonów.

* Aleksy Mikołajewicz Bach (1857—1946), członek Akademii Nauk ZSRR. Był prześladowany przez rząd carski za udział w ruchu rewolucyjnym (w grupie Narodna Wola) i musiał emigrować. Po rewolucji październikowej wrócił do Rosji. Był jednym z najwybitniejszych biochemików; organizator i pierwszy dyrektor Instytutu Fizykochemicznego im. Karpowa w Moskwie.

Pierwsze stadium rozpadu termicznego nadtlenków przebiega, jak się wydaje, podobnie jak w przypadku wodoronadtlenków



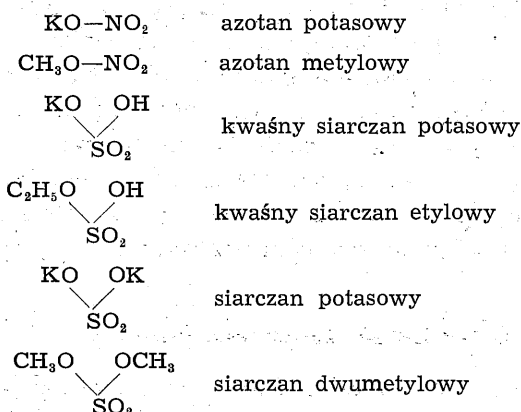
Potwierdza to fakt, iż z nadtlenku pseudobutyłu powstają znaczne ilości acetonu i etanu.

Związki nadtlenowe znajdują praktyczne zastosowanie jako katalizatory w procesach polimeryzacji. Poza tym dodaje się je do ciężkiego paliwa do silników Diesla, gdyż dzięki swej zdolności wywoływania wybuchów zwiększają liczbę cetanową paliwa (str. 172).

ESTRY KWASÓW NIEORGANICZNYCH

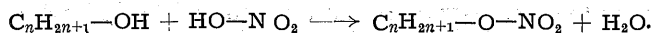
W eterach, jak np. w $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, atom tlenu związany jest z dwoma rodnikami, które można również rozpatrywać jako reszty cząsteczek alkoholu. W odróżnieniu od eterów, w estrach, jak np. w $\text{CH}_3-\text{O}-\text{NO}_2$ lub $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, atom tlenu związany jest z jednym rodnikiem i jedną resztą kwasową (np. z NO_2 , CH_3CO , SO_3H itp.).

Jak już wspomniano (str. 197), estry budową swoją wykazują zewnętrzne podobieństwo do soli, z tą różnicą, że metal zastąpiony jest przez rodnik. Dlatego też nazwy estrów zbliżone są do nazw soli:

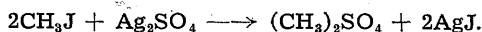


Sposoby otrzymywania

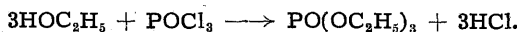
1. Bezpośrednie działanie kwasu na alkohol, czyli estryfikacja (str. 197)



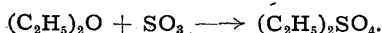
2. Działanie soli kwasów nieorganicznych, najczęściej soli srebrowych, na halogenki alkilów



3. Działanie chlorków kwasowych na alkohole

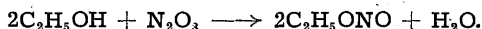


4. Działanie bezwodników kwasowych na alkohole lub etery

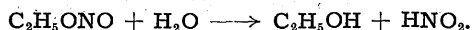


Estry kwasu azotawego (azotyny)

Estry kwasu azotawego otrzymuje się bardzo łatwo przez działanie bezwodnika azotawego lub kwasu azotawego *in statu nascendi* na alkohole



Jednakże w obecności nadmiaru wody estry te równie łatwo i szybko ulegają hydrolizie tworząc alkohole



Estry kwasu azotawego i niższych alkoholi są trujące i wykazują silne działanie narkotyczne.

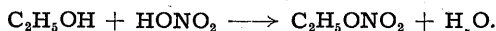
Azotyn metylowy CH_3ONO jest gazem przechodzącym w ciecz w temp. -12° .

Azotyn etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ jest cieczą, wrzącą w temp. 17° . Alkoholowy roztwór azotynu etylowego znajduje pewne zastosowanie w medycynie.

Azotyn amylowy oraz **azotyn izoamylowy** $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$ otrzymuje się najłatwiej podczas przepuszczania gazowego bezwodnika azotawego przez lekko ogrzany alkohol amylowy pochodzenia fermentacyjnego. Azotan amylowy jest cieczą o silnym zapachu, wrzącą w temp. 99° . Znajduje zastosowanie w medycynie oraz w laboratoriach i przemyśle do wprowadzania grupy nitrozowej NO w środowisku bezwodnym.

Estry kwasu azotowego (azotany)

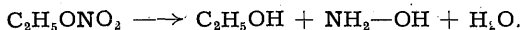
Estry kwasu azotowego powstają podczas ostrożnego działania czystego kwasu azotowego, pozbawionego tlenków azotu, na alkohole



Wszystkie estry kwasu azotowego są w mniejszym lub większym stopniu wybuchowe. Estry alkoholi jednowodorotlenowych (*azotany alkilów*) są mniej wybuchowe niż estry alkoholi wielowodorotlenowych, jednakże

ogrzewanie ich powyżej określonej temperatury jest dość niebezpieczne. Reakcje azotanów są pod wieloma względami analogiczne do reakcji obojętnych estrów kwasu siarkowego, lecz stosowanie azotanów jest mniej dogodne. Własności tych estrów rozpatrzone będą na przykładzie estrów kwasu siarkowego (str. 222).

Azotan etylowy $C_2H_5ONO_2$ jest cieczą o gęstości 1,108 (w 20°), wrzącą w temp. $87,5^\circ$. Przez redukcję azotanu cyną w kwasie solnym powstaje alkohol i hydroksyloamina

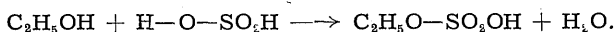


Estry kwasu siarkowego (siarczany)

Estry kwasu siarkowego i nasyconych alkoholi jednowodorotlenowych są najważniejszymi przedstawicielami estrów kwasów nieorganicznych i odgrywają wielką rolę w syntezie związków organicznych. Wśród nich największe znaczenie, zwłaszcza w początkach rozwoju chemii organicznej, a częściowo i w chwili obecnej, miały kwaśne estry alkoholu metylowego i etylowego, zwane *kwasami alkilosiarkowymi*: kwas metylosiarkowy CH_3-O-SO_2OH i kwas etylosiarkowy $C_2H_5-O-SO_2OH$.

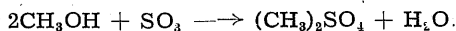
Duże zastosowanie do syntez uzyskały obojętne estry kwasu siarkowego: siarczan metylowy $(CH_3)_2SO_4$ i siarczan etylowy $(C_2H_5)_2SO_4$, chociaż stosowanie siarczanu metylowego jest do pewnego stopnia ograniczone jego silnie trującym działaniem.

Kwasy alkilosiarkowe łatwo powstają podczas działania stężonego kwasu siarkowego na alkohole

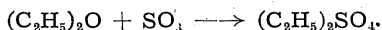


Kwas metylosiarkowy i etylosiarkowy należą do mocnych kwasów jednozasadowych, tworzących łatwo sole z metalami, jak np. $C_2H_5-O-SO_2OK$. W odróżnieniu od soli barowych kwasu siarkowego sole barowe kwasów alkilosiarkowych są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Sole tych kwasów łatwo krystalizują, same zaś kwasy otrzymuje się w postaci gęstych syropów.

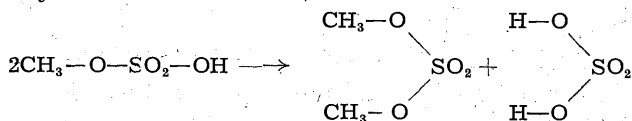
Estry obojętne, czyli siarczany, otrzymuje się tylko w niewielkiej ilości przez działanie kwasem siarkowym (monohydratem) na alkohole. Znacznie łatwiej można je otrzymać działając na alkohole dymiącym kwasem siarkowym



Siarczan etylowy otrzymuje się najłatwiej, działając dymiącym kwasem siarkowym na eter etylowy



Siarczan metylowy jest szeroko stosowany w przemyśle jako środek metylujący zamiast drogiego jodku lub bromku metylowego. Otrzymuje się go na skalę przemysłową przez destylację kwasu metylosiarkowego pod zmniejszonym ciśnieniem



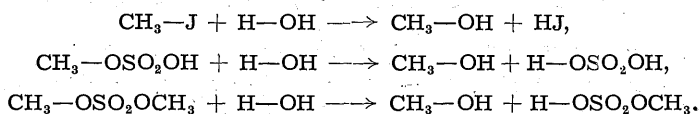
Siarczan metylowy w stanie czystym jest cieczą o gęstości 1,332 (w 20°) i współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,387$. Wrze w temp. 188°; ma słaby, przyjemny zapach mięty pieprzowej. Jest on nadzwyczaj silną trucizną, która działa nie tylko poprzez drogi oddechowe, lecz szybko przenika przez skórę w głąb organizmu. Najlepszym środkiem unieszkodliwiającym siarczan metylowy w przypadkach jego zetknięcia się ze skórą są wodne roztwory amoniaku.

Siarczan etylowy jest cieczą wrzącą z częściowym rozkładem w temp. około 208° pod ciśnieniem atmosferycznym.

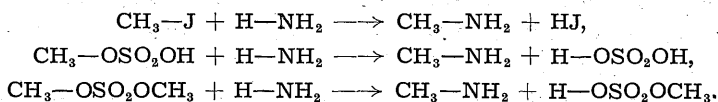
Reakcje estrów kwasu siarkowego są reakcjami typowymi dla wszystkich estrów mocnych kwasów i wykazują daleko idącą analogię z reakcjami halogenków alkilowych. Najważniejszymi reakcjami tych związków są reakcje wymiany, w których rodnik alkilowy wchodzi do cząsteczki na miejsce atomu metalu lub atomu wodoru. Reakcje te nazywają się *reakcjami alkilowania* (metylowanie, etylowanie itd.).

Analogię między reakcjami halogenków alkilowych i estrów kwasu siarkowego (kwaśnych i obojętnych) ilustrują następujące przykłady:

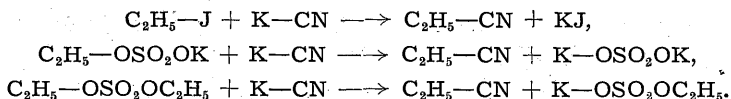
1. Działanie wody:



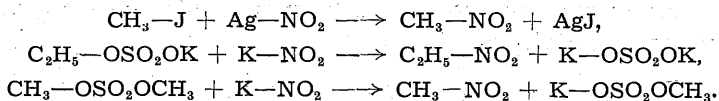
2. Działanie amoniaku:



3. Działanie cyjanków:



4. Działanie azotynów:

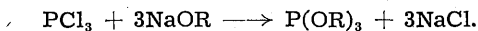


Obojętne estry kwasu siarkowego są bardziej aktywne niż kwasy alkiłosiarkowe. Halogenki alkiłowe zajmują miejsce pośrednie. Na przykład kwas metylosiarkowy reaguje z azotynami jedynie pod wpływem silnego ogrzewania, jodek metylowy — przy słabym ogrzewaniu (w absolutnie bezwodnym środowisku), a siarczan metylowy reaguje na zimno z wodnym roztworem azotynu potasowego. Pozwala to na dobieranie najbardziej odpowiedniego odczynnika we wszystkich przypadkach reakcji alkiłowania.

Estry kwasów trójjasadowych

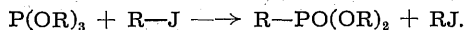
Obojętny ester kwasu borowego $B(OC_2H_5)_3$ powstaje w czasie ogrzewania kwasu borowego z alkoholem i kwasem siarkowym, niezbędnym do katalitycznego przyspieszenia reakcji estryfikacji. Jest to ciecz wrząca w temp. 123° . Pali się pięknym zielonym płomieniem, co wykorzystuje się w analizie jakościowej do oznaczania kwasu borowego.

Estry kwasu fosforowego łatwo otrzymuje się przez działanie alkoholanów sodowych na trójtłórek fosforu (PCl_3) w środowisku bezwodnego eteru (Arbuzow)

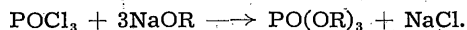


Fosforyn trójjmetyłowy wrze w temp. $111\text{--}112^\circ$. Jest to bezbarwna ciecz o swoistym nieprzyjemnym zapachu. Oddychanie parami fosforynu trójjmetyłowego wywołuje zawroty głowy. *Fosforyn etylowy* $P(OC_2H_5)_3$ wrze w temp. 156° .

Godna uwagi jest reakcja odkryta przez Arbuzowa, w której pod wpływem halogenków alkiłowych estry kwasu fosforowego przechodzą w estry kwasów alkiłofosfonowych (alkilofosfoniany). Są to związki należące już do grupy związków fosforoorganicznych, ponieważ atom fosforu związany jest w nich bezpośrednio z atomem węgla



Estry kwasu fosforowego. Obojętne estry kwasu fosforowego można otrzymać przez utlenienie fosforynów trójjalkilowych lub, prościej, działając alkoholanem sodu na tlenochłórek fosforu



Fosforan etylowy jest bezbarwną, prawie bezwoną cieczą, wrzącą w temp. 215° . Dość dobrze rozpuszcza się w wodzie.

Obojętne estry kwasu fosforowego i arsenowego powstają również podczas działania halogenków alkiłowych na sole srebrne tych kwasów.

Oprócz estrów obojętnych znane są dla kwasu fosforowego i arsenowego dwa szeregi estrów kwaśnych, jak np. estry typu fosforanu dwuetylowego $(C_2H_5O)_2PO-OH$ i fosforanu jednoetyłowego $C_2H_5-O-OP(OH)_2$.

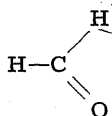
ALDEHYDY I KETONY

Dwie klasy związków organicznych — aldehydy i ketony — charakteryzują się obecnością grupy *karbonylowej* >C=O . W aldehydach atom węgla tej grupy związany jest co najmniej z jednym atomem wodoru,

tworząc jednowartościową grupę $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$, zwaną *grupą aldehydową*.

W ketonach grupa karbonylowa związana jest z dwoma rodnikami alkilowymi i nazywa się *grupą ketonową*.

Szereg homologiczny aldehydów i słownictwo. Najprostszy aldehyd, zwany *aldehydem mrówkowym* lub *formaldehydem*, zawiera grupę aldehydową związaną z atomem wodoru i ma następującą budowę:



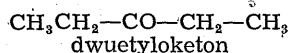
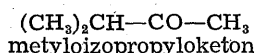
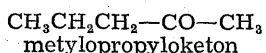
lub krócej H—CHO . W pozostałych aldehydach szeregu nasyconego miejsce wodoru zajmuje alkil: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—CHO}$.

Aldehydy można również rozpatrywać jako substancje powstałe przez podstawienie atomu wodoru w węglowodorach parafinowych przez grupę aldehydową, tj. jako jednopodstawione pochodne węglowodorów szeregu homologicznego metanu. Homologia i izomeria jest więc tu taka sama, jak u innych jednopodstawionych pochodnych węglowodorów nasyconych.

Nazwy aldehydów tworzy się zwykle od zwyczajowych nazw kwasów nasyconych zawierających tę samą liczbę atomów węgla w cząsteczce. Tak więc aldehyd $\text{CH}_3\text{—CHO}$ nazywa się *aldehydem octowym*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CHO}$ *aldehydem propionowym*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CHO}$ *aldehydem masłowym normalnym*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CHO}$ *aldehydem izomasłowym*, aldehydy $\text{C}_4\text{H}_9\text{—CHO}$ *aldehydami walerianowymi* itd.

Według słownictwa genewskiego nazwy aldehydów tworzy się od nazw węglowodorów nasyconych dodając końcówkę *-al*. Na przykład: H—CHO *metanal*, $\text{CH}_3\text{—CHO}$ *etanal*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—CHO}$ *2-metylopropanal* itd.

Szereg homologiczny ketonów i słownictwo. Najprostszy keton ma budowę: $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ i nazywa się *dwumetyloketonem* lub częściej *acetone*. Od acetonu można wyprowadzić szereg homologiczny podstawiając stopniowo atomy wodoru metylem. Tak więc następny homolog acetonu — *metyloetyloketon* — ma wzór: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CO—CH}_3$. Trzeci homolog może istnieć w postaci trzech izomerów:



Według słownictwa genewskiego nazwy ketonów, podobnie jak nazwy aldehydów, tworzy się od nazw węglowodorów nasyconych o tej samej

liczbie atomów węgla, dodając końcówkę *-on*. Jednocześnie podaje się liczbę oznaczającą położenie atomu węgla grupy karbonylowej, licząc od początku prostego łańcucha węglowego. W ten sposób aceton nazywa się *propanonem*, dwuetyloketon — *pentanonem-3*, metyloizopropylketon — *3-metylobutanonem-2* itd.

Aldehydy i ketony o jednakowej liczbie atomów węgla w cząsteczce są w stosunku do siebie izomerami. Ogólny wzór dla szeregu homologicznego aldehydów i ketonów ma postać: $C_nH_{2n}O$.

Aldehydy i ketony zawierają w cząsteczce tę samą grupę karbonylową, która nadaje im wiele typowych, wspólnych własności. Dlatego też te obie pokrewne klasy związków organicznych wykazują wiele cech wspólnych zarówno w sposobach otrzymywania, jak i w reakcjach chemicznych.

Szereg własności odróżniających aldehydy od ketonów spowodowany jest obecnością w aldehydach atomu wodoru związanego z grupą karbonylową.

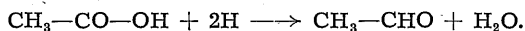
Sposoby otrzymywania

1. **Utlenianie alkoholi.** Aldehydy i ketony można otrzymać przez utlenianie alkoholi, przy czym podczas utleniania alkoholi pierwszorzędowych powstają aldehydy, a drugorzędowych — ketony (str. 200).

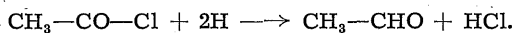
Środkiem utleniającym stosowanym zazwyczaj do tego celu w laboratoriach jest kwas chromowy, używany najczęściej w postaci mieszaniny chromowej (mieszanina dwuchromianu potasowego lub sodowego z kwasem siarkowym). Czasami stosuje się również dwutlenek manganu i kwas siarkowy. Najważniejszym praktycznym sposobem otrzymywania aldehydów jest utlenianie alkoholi tlenem powietrza w obecności katalizatorów metalicznych. Jako katalizator, działający już w zwykłej temperaturze, może służyć platyna lub inne metale podgrupy platynowców, a w temperaturach wyższych — miedź metaliczna.

2. **Odwodornienie alkoholi.** Podczas przepuszczania par alkoholu przez ogrzane rurki z cynkiem lub, najlepiej, z rozdrobnioną, zredukowaną wodorem miedzią metaliczną alkohole pierwszorzędowe rozkładają się na aldehyd i wodór, a alkohole drugorzędowe — na keton i wodór (str. 201).

3. **Otrzymywanie z kwasów jednokarboksylowych.** Aldehydy można otrzymać przez redukcję kwasów

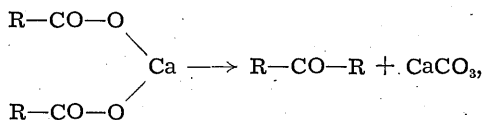


Zazwyczaj nie redukuje się samych kwasów, lecz ich pochodne, np. chlorki kwasowe



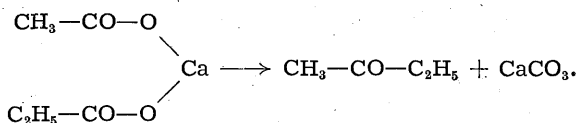
Ketony i aldehydy można również otrzymać przez suchą destylację soli wapniowych lub barowych kwasów jednokarboksylowych. Dla wszyst-

kich kwasów, z wyjątkiem kwasu mrówkowego, reakcja przebiega w sposób następujący:

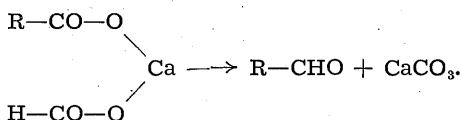


tj. powstaje keton zawierający dwa jednakowe rodniki oraz węglan wapniowy.

Jeżeli weźmiemy mieszaninę soli dwóch kwasów lub sól mieszaną, wówczas, obok reakcji poprzedniej, zachodzi również reakcja między cząsteczkami różnych soli



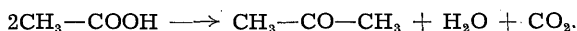
Z mieszaniny soli, z których jedna jest solą kwasu mrówkowego, powstaje aldehyd



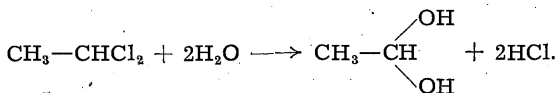
Zamiast suchej destylacji soli stosuje się również metodę kontaktową, polegającą na tym, że pary kwasów przepuszcza się nad katalizatorami w temperaturze podwyższonej. Jako katalizatorów używa się węglanu wapniowego lub barowego, tlenku glinowego, tlenku torowego itp.

Do otrzymania tą drogą aldehydów najlepszymi katalizatorami są tlenek manganawy i tlenek tytanowy.

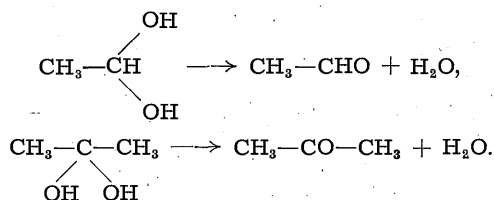
Niewątpliwie, początkowo powstają tu sole kwasów, które następnie rozkładają się regenerując substancje, które są katalizatorami. W rezultacie reakcja np. dla kwasu octowego przebiega według równania



4. Działanie wody na dwuchlorowcopochodne. Aldehydy i ketony można otrzymywać działając wodą na dwuchlorowcopochodne zawierające oba atomy chlorowca przy tym samym atomie węgla (str. 184). Można przy tym spodziewać się wymiany atomów chlorowca na grupy hydroksylowe i otrzymania alkoholi dwuwodorotlenowych, w których oba hydroksyle znajdują się przy tym samym atomie węgla, np.

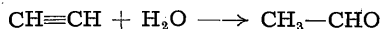


Jednak takie alkohole dwuwodorotlenowe w zwykłych warunkach nie istnieją. Wydzielają one cząsteczkę wody tworząc aldehydy lub ketony:

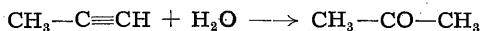


Aldehydy i ketony można więc rozpatrywać jako bezwodniki tego typu alkoholi dwuwodorotlenowych.

5. Działanie wody na węglowodory szeregu acetylenu (reakcja Kuczerowa). Wynikiem działania wody na acetylen w obecności soli rtęciowych jest aldehyd octowy

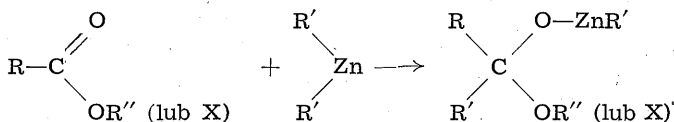


Z homologów acetylenu w tych samych warunkach otrzymuje się ketony

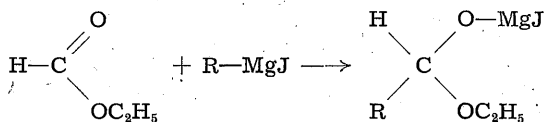


Reakcja ta, odkryta przez Kuczerowa* w latach 1881—1884, jest obecnie szeroko stosowana do otrzymywania na skalę przemysłową aldehydu octowego, który jest ważnym półproduktem w wielkiej syntezie organicznej (kwas octowy, kauczuki syntetyczne i in.).

6. Otrzymywanie za pomocą związków metaloorganicznych. Jak wspomniano na str. 193, w reakcjach między pochodnymi kwasów a związkami metaloorganicznymi następuje przyłączenie jednej cząsteczki związku metaloorganicznego do grupy karbonylowej, według następującego schematu:

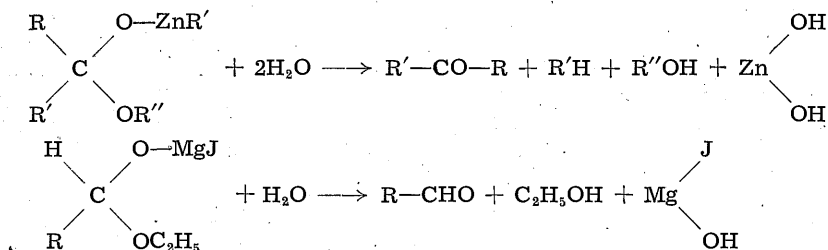


W przypadku pochodnych kwasu mrówkowego, np. estru, reakcja przebiega w sposób następujący:



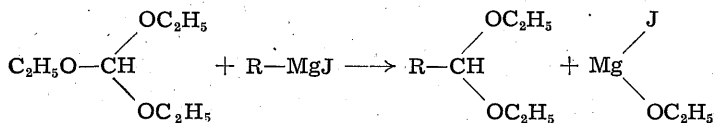
* Michał Grigoriewicz Kuczerow (1850—1911), profesor Instytutu Leśnego w Petersburgu (w owym czasie Instytutu Rolniczego).

Kiedy na otrzymane związki podziałamy wodą, wówczas w pierwszym przypadku powstają ketony, w drugim zaś — aldehydy:

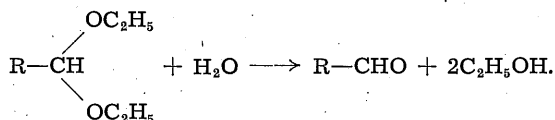


Najdogodniejszą praktycznie metodą otrzymywania aldehydów za pomocą związków metaloorganicznych jest otrzymywanie ich z estru kwasu ortomrówkowego $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

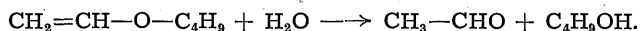
Podczas działania związków magnezoorganicznych na ortomrówczan następuje wymiana rodnika związku magnezoorganicznego na jedną z grup OC_2H_5 (etoksyl) i powstaje *acetal aldehydu* (str. 235) (Cziczibabin, Bodroux)



W obecności kwasu acetal ulega hydrolizie tworząc aldehyd (str. 235)



7. Hydroliza eterów winylowych. Aldehydy powstają na skutek działania wody na etery winylowe w obecności kwasów mineralnych (Faworski i Szostakowski)



Własności fizyczne. Najprostszy z aldehydów — *aldehyd mrówkowy* — jest gazem o ostrym zapachu; w wodzie jest dobrze rozpuszczalny. Niższe aldehydy są cieczami. Pierwsze człony szeregu homologicznego mieszają się z wodą, następne są w niej tylko rozpuszczalne. Wyższe aldehydy są ciałami stałymi, nierozpuszczalnymi w wodzie. Niższe aldehydy posiadają ostry, często duszący zapach.

Najprostsze ketony są cieczami o charakterystycznym, niezbyt ostrym zapachu, mieszającymi się z wodą. Homologi pośrednie mają mniej lub więcej przyjemny zapach, przypominający woń mięty. Wyższe ketony są ciałami stałymi.

Aldehydy i ketony dobrze rozpuszczają się w alkoholu i eterze.

Reakcje chemiczne. Związki zawierające grupę karbonylową należą do najbardziej aktywnych substancji organicznych, przy czym aktywność aldehydów jest znacznie większa niż ketonów. Wiele reakcji związków

mających grupę karbonylową, zwłaszcza aldehydów, przebiega w warunkach nadzwyczaj łagodnych. Pod tym względem reakcje te zbliżone są do wielu reakcji zachodzących w żywych komórkach organizmów roślinnych i zwierzęcych: nie wymagają ani wysokiej temperatury, ani innych silnych bodźców, jak obecność mocnych kwasów mineralnych, ługów, sodu metalicznego, chloru i in.

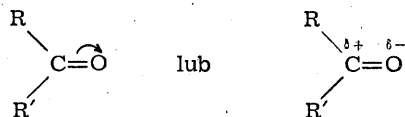
Większość licznych reakcji aldehydów i ketonów charakteryzuje się tym, że bierze w nich udział grupa karbonylowa. Reakcje te polegają albo na przyłączeniu różnych cząsteczek do grupy karbonylowej, albo na zastąpieniu atomu tlenu przez inne atomy lub rodniki. Przyłączenie zachodzi najczęściej w ten sposób, że przyłączana cząsteczka rozpada się na dwie części (atomy lub rodniki) i jedna z nich (bardzo często jest to atom wodoru) przyłącza się do tlenu, druga zaś do węgla grupy karbonylowej.

Tablica 5

Aldehydy

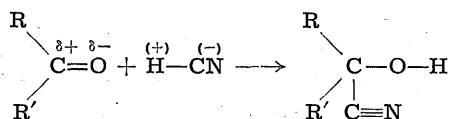
Nazwa aldehydu	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Mrówkowy (formaldehyd)	CH_2O	-92	-19,2	0,815 (w -20°)	—
Octowy	CH_3-CHO	-122,6	20,8	0,780	1,3316
Propionowy	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	-81	49,1	0,807	1,3636
Masłowy	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	—	75	0,817	1,3843
Izomasłowy	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	—	64	0,794	1,3730
Izowalerianowy	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CHO}$	—	92	0,785	1,3902
Enantowy	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CHO}$	-42	155	0,817	1,4125
Palmitynowy	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{CHO}$	34	200—202 (29 mmHg)	—	—
Stearynowy	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CHO}$	63,5	212—213 (22 mmHg)	—	—

Kierunek przyłączenia wynika stąd, że elektroujemność atomów grupy karbonylowej, połączonych podwójnym wiązaniem, jest niejednakowa. Należy przypuszczać, że w grupie karbonylowej następuje częściowa polaryzacja wiązania π między węglem i tlenem, co można wyrazić następującymi wzorami:



(por. str. 118). Przesunięcie ładunków elektrycznych w kierunku atomu

tlenu powoduje odpowiednią orientację przyłączanej cząsteczki spolaryzowanej, np.



Pozostała część cząsteczki aldehydu lub ketonu rzadziej bierze udział w reakcjach; w większości przypadków reagują atomy węgla sąsiadujące z grupą karbonylową i związane z nimi atomy wodoru.

Tablica 6

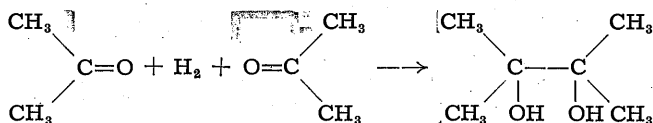
Ketony

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Aceton (dwumetyloketon)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	-94,3	56,1	0,7980	1,3602
Metyloetyloketon	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-86,4	79,6	0,8058	1,3788
Metylopropyloketon	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-83,5	100,9	0,8089	1,3902
Dwuetyloketon	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	101,8	0,8138	1,3922
Metyloizopropyloketon	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	93,5	0,805	1,3879 (w 16°)
Dwupropyloketon	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	—	144,0	0,818	1,4069
Dwuizopropyloketon	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—	125,5	0,811	1,4001
Metylotetradecyloketon	$\text{CH}_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$	43	230 (100 mmHg)	—	—
Metyloheksadecyloketon	$\text{CH}_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	51	251 (100 mmHg)	—	—
Palmiton	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	82,2	—	0,800 (w temp. topn.)	—
Stearon	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	88,4	—	0,798 (w temp. topn.)	—

I. Reakcje przyłączania

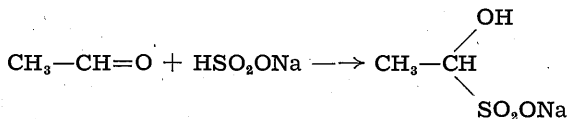
1. Redukcja. Aldehydy i ketony wykazują zdolność do redukcji, tj. do przyłączania atomów wodoru. Głównymi produktami redukcji są alkohole pierwszorzędowe (z aldehydów) i drugorzędowe (z ketonów, str. 191).

Redukcja ketonów może iść również w innym kierunku, a mianowicie: w kierunku przyłączenia atomu wodoru do tlenu grupy karbonylowej, przy czym łączą się ze sobą atomy węgla grup karbonylowych dwóch cząsteczek, np.



W ten sposób powstają alkohole dwuwodorotlenowe o podwójnej liczbie atomów węgla w cząsteczce, w porównaniu z cząsteczką ketonu wyjściowego, zwane *pinakonami*.

2. Powstawanie produktów przyłączenia z kwaśnym siarczynem sodowym. Przez przyłączenie cząsteczki kwaśnego siarczynu sodowego otrzymuje się produkty, w których wodór przyłącza się do tlenu grupy karbonylowej, a reszta SO_2ONa — do atomu węgla

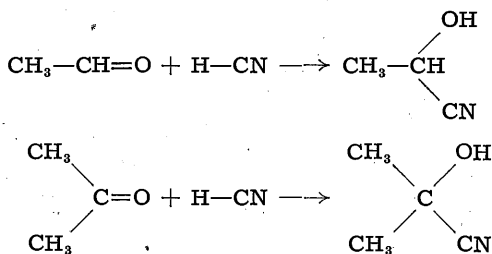


W produktach przyłączenia atom siarki związany jest bezpośrednio z węglem.

Produkty przyłączenia są substancjami krystalicznymi, rozpuszczalnymi w wodzie. Podczas ogrzewania z roztworami węglanów alkalicznych lub z rozcieńczonymi kwasami związki te ulegają rozpadowi, wydzielając z powrotem aldehydy lub ketony. Dlatego też związki te stosowane są do wyodrębniania aldehydów i ketonów z mieszanin oraz do otrzymywania ich w stanie czystym.

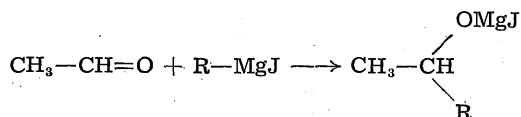
Nie wszystkie ketony reagują z kwaśnym siarczynem sodowym. W reakcję tę wchodzi tylko te ketony, które zawierają co najmniej jedną grupę CH_3 lub dwie grupy CH_2 , związane z grupą karbonylową.

3. Przyłączanie cyjanowodoru. Przyłączanie cyjanowodoru do grupy karbonylowej zachodzi również w ten sposób, że atom wodoru łączy się z atomem tlenu, a reszta CN — z atomem węgla, np.:



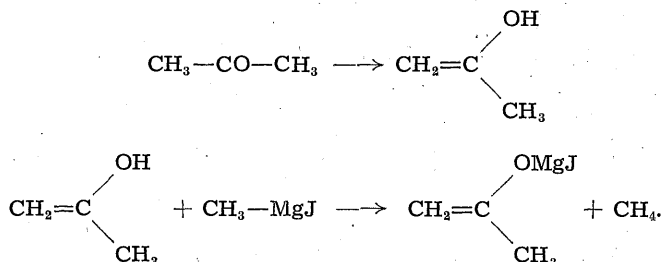
Powstające związki, zwane *cyjanohydrydami*, należą do grupy związków hydroksycyjanowych lub hydroksynitrylów (nitryle hydroksykwasów).

4. Przyłączanie związków metaloorganicznych. Podczas przyłączania związków metaloorganicznych rodnik alkilowy łączy się z węglem, a pozostała część cząsteczki związku metaloorganicznego przyłącza się do tlenu (por. str. 192), np.

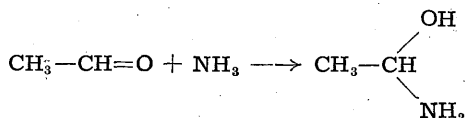


Przez rozkład tych związków wodą powstają odpowiednie alkohole.

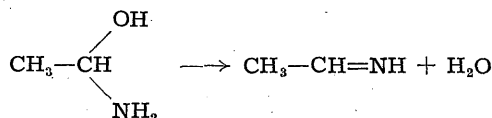
Podczas działania związków magnezooorganicznych na ketony zachodzi, obok powyższej reakcji, izomeryzacja ketonów na alkohole nienasycone (enolizacja) i powstają mieszane alkoholany magnezowe tych alkoholi (Grignard):



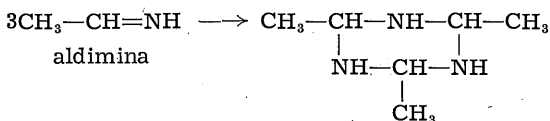
5. Działanie amoniaku. Podczas działania amoniaku na aldehydy bardzo często powstają charakterystyczne dla aldehydów związki krystaliczne, tzw. *aldehydoamoniaki*. Długo czas związkom tym przypisywano budowę hydroksyamin, tj. produktów przyłączenia cząsteczki amoniaku do grupy karbonylowej



Obecnie jednak są dane świadczące o tym, że aldehydoamoniaki są produktami dalej posuniętej przemiany hydroksyamin, polegającej na wydzielaniu cząsteczki wody



i połączeniu się ze sobą (polimeryzacji) trzech cząsteczek powstałej *aldehydoiminy*, czyli *aldiminy*



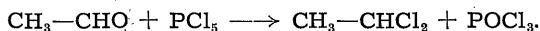
Pod wpływem rozcieńczonych kwasów mineralnych aldehydoamoniaki łatwo przechodzą z powrotem w aldehyd wyjściowy.

Przez ogrzewanie aldehydoamoniaków lub przez przepuszczanie mieszanin par aldehydów i amoniaku nad ogrzanym tlenkiem glinu otrzymuje się zasady pirydynowe (patrz t. II).

Ketony dają z amoniakiem jedynie produkty skomplikowanych przemian.

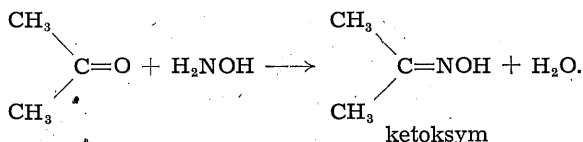
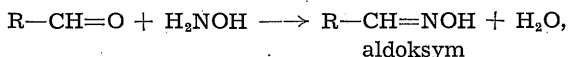
II. Reakcje wymiany

1. Działanie pięciochlorku fosforu. Podczas działania pięciochlorku lub pięciobromku fosforu następuje wymiana tlenu grupy karbonylowej na dwa atomy chlorowca (str. 183)

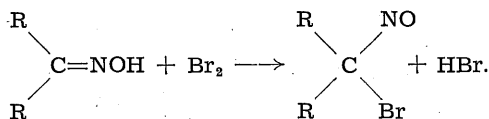


2. Powstawanie oksymów, hydrazonów i semikarbazonów. Szczególnie charakterystyczne dla aldehydów i ketonów są reakcje, w których tlen grupy karbonylowej ulega wymianie na dwuwartościowe grupy atomów zawierające azot.

a. W reakcji z hydroksyloaminą wydziela się woda, a atom tlenu zostaje zastąpiony grupą =NOH (grupa oksymowa). Powstające związki nazywają się *oksymami*, a w szczególności *aldoksymami* (oksymy aldehydów) i *ketoksymami* (oksymy ketonów)

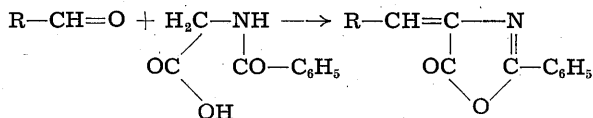


Podczas działania bromu w obecności pirydyny ketoksymy tworzą związki bromonitrozowe, dające (np. w roztworze eterowym) intensywne zielone lub błękitne zabarwienie

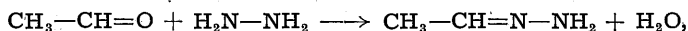


Jest to czuła reakcja jakościowa na obecność ketonów alifatycznych.

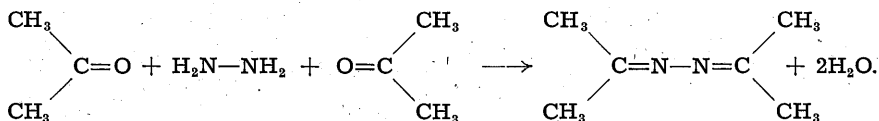
Aldehydy ulegają kondensacji z benzoiloglikokolem na charakterystyczne, trudno rozpuszczalne, żółte pochodne fenylooksazonu, które w stężonym kwasie siarkowym dają intensywnie czerwone roztwory (Rodionow, Korolew)



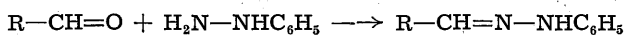
b. Hydrazyna i jej pochodne działają w podobny sposób jak hydroksyloamina. Podczas działania na aldehydy lub ketony samej hydrazyny $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ powstają albo *hydrazony*, w przypadku kiedy z hydrazyną reaguje jedna cząsteczka aldehydu lub ketonu



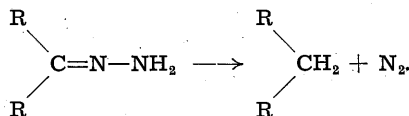
albo tzw. *azyny* (*aldoazyny* i *ketoazyny*), kiedy reagują dwie cząsteczki związku karbonylowego



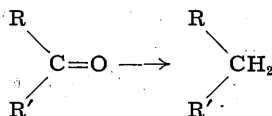
W reakcjach z pochodnymi hydrazyny powstają podstawione hydrazony, np. z fenylohydrazyny otrzymuje się *fenylohydrazony*



Hydrazony aldehydów i ketonów pod wpływem stałych wodorotlenków alkalicznych lub alkoholów ulegają katalitycznemu rozkładowi, w czasie którego wydziela się azot, a tlen grupy karbonylowej wyjściowego aldehydu lub ketonu zostaje zastąpiony przez wodór

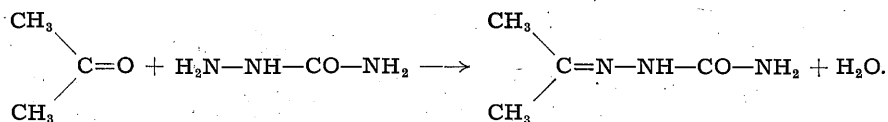


Ta niezwykła reakcja odkryta w 1910 r. przez Kiżniera* (niesłusznie czasami nazywana reakcją Kiżniera — Wolffa) jest nadzwyczaj użyteczna do wyjaśnienia budowy wielu substancji. Pozwala ona na przejście od aldehydów i ketonów do odpowiadających im węglowodorów

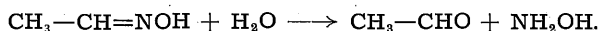


* Mikołaj Matwiejewicz Kiżnier (1867—1935), honorowy członek Akademii Nauk. Uczeń Markownikowa. W latach 1901—1913 profesor uniwersytetu w Tomsku.

c. Z semikarbazydem $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ i tiosemikarbazydem $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NH}_2$ powstają związki zwane *semikarbazonami* lub *tiosemikarbazonami*, np.

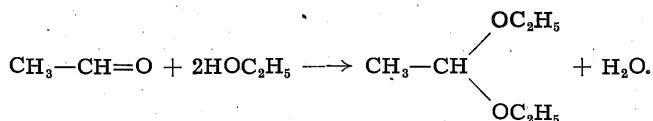


Pod wpływem działania kwasów na oksymy, hydrazoney i semikarbazony zachodzą reakcje odwrotne do reakcji powstawania, np.



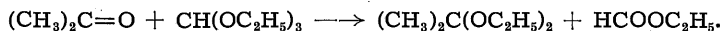
Dzięki temu, że wiele oksymów, hydrazonów i semikarbazynów jest substancjami krystalicznymi, służą one często do wykrywania lub wydzielania aldehydów i ketonów z mieszanin oraz do otrzymywania ich w stanie czystym.

3. Powstawanie acetalu. W obecności kwasów mineralnych, działających jako katalizatory, aldehydy reagują z alkoholami, wydzielając wodę oraz tworząc tzw. *acetale*, tj. etery alkoholi dwuwodorotlenowych, których bezwodnikami są aldehydy (str. 227 i nast.)

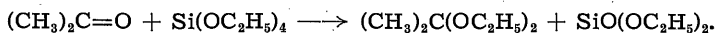


Ketony w tych samych warunkach nie tworzą acetalu.

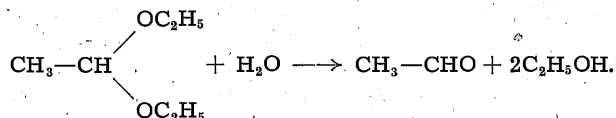
Acetale otrzymuje się łatwo przez działanie estrem kwasu ortomrówkowego na ketony (oraz na aldehydy) w obecności katalizatorów, którymi są kwasy mineralne i niektóre sole (Claisen, Arbuzow)



Analogiczna reakcja zachodzi z estrem kwasu ortokrzemowego

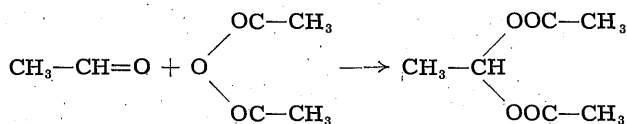


Acetale są nierozpuszczalnymi w wodzie cieczami, o przyjemnym, często owocowym, zapachu. W obecności kwasów acetale dają z wodą reakcję odwrotną do reakcji ich powstawania (hydroliza)

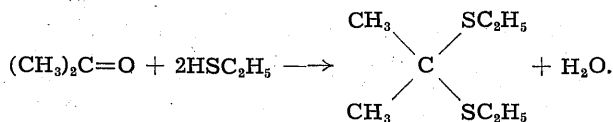


Alkalia nie hydrolizują acetalu.

Podobne do acetalu produkty — estry wspomnianych poprzednio alkoholi dwuwodorotlenowych — można otrzymać przez działanie bezwodnikiem octowym na aldehydy

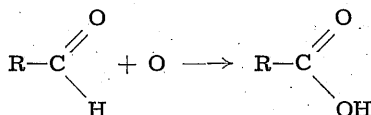


4. Powstawanie tioacetalu. Z merkaptanami aldehydy i ketony dają *thioacetale*



III. Reakcje utleniania

1. Powstawanie kwasów. Dzięki temu, że w aldehydach występuje atom wodoru związany z grupą karbonylową, aldehydy nadzwyczaj łatwo ulegają utlenieniu nie tylko różnymi środkami utleniającymi, lecz nawet tlenem powietrza. Produktami utlenienia są zazwyczaj kwasy o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce, co wyjściowe aldehydy

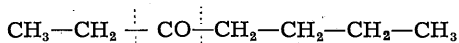


Do wykrycia aldehydów stosuje się często reakcję redukcji amoniakalnego roztworu tlenku srebrowego, w której srebro wydziela się na ściankach naczyń w postaci lustra. Do tego samego celu można stosować reakcję polegającą na redukcji płynu Fehlinga (str. 514). W reakcji tej z błękitnego roztworu wytrąca się pod wpływem ogrzewania czerwony osad tlenku miedziowego.

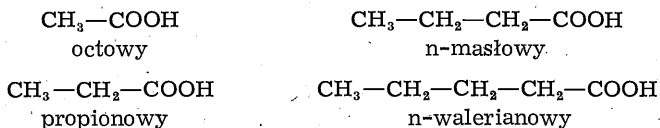
Ketony znacznie trudniej ulegają utlenieniu niż aldehydy, i jedynie pod wpływem silnych środków utleniających (np. KMnO_4). Zazwyczaj zachodzi przy tym rozerwanie wiązania między grupą karbonylową a jednym z rodników i powstają kwasy o mniejszej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

Reakcję utleniania ketonów można wykorzystać do określenia ich budowy. Ponieważ wiązanie między atomami węgla może ulec rozerwaniu zarówno z jednej, jak i z drugiej strony grupy karbonylowej (reguły utle-

niania ketonów Popowa*), to w najogólniejszym przypadku mogą powstać cztery kwasy. Na przykład etylobutyloketon

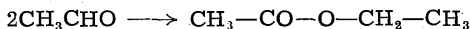


może dać następujące cztery kwasy:

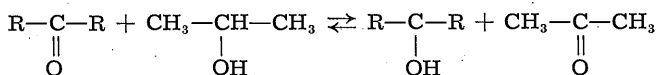


W rzeczywistości podczas utleniania ketonów otrzymuje się nie tylko kwasy powstające według podanego schematu, lecz również kwasy o mniejszej liczbie atomów węgla. Fakt ten utrudnia często ustalenie budowy ketonu wyjściowego.

2. **R e a k c j a T i s z c z e n k i**.** Pod wpływem alkoholanów glinu aldehydy dają specyficzną reakcję, w której jedna cząsteczka aldehydu ulega utlenieniu na kwas kosztem redukcji drugiej cząsteczki na alkohol. Z dwóch cząsteczek aldehydu powstaje przy tym jedna cząsteczka estru



3. **R e a k c j a M e e r w e i n a — P o n n d o r f a.** Bezwodne alkohole glinowe są również katalizatorami stosunkowo niedawno odkrytej reakcji Meerweina — Ponndorfa. Reakcja polega na tym, że w mieszaninie wyższego ketonu z niższym alkoholem drugorzędowym, np. z alkoholem izopropylowym, w obecności bezwodnego alkoholatu glinowego ustala się równowaga



Jeżeli keton wyjściowy i oba alkohole drugorzędowe są znacznie mniej lotne niż aceton, to ogrzewając taką mieszaninę można aceton oddestylovwać i przesunąć przez to równowagę w prawo. Stosując alkohol izopropylowy w nadmiarze można tym sposobem zredukować do końca wszystkich wyjściowy keton.

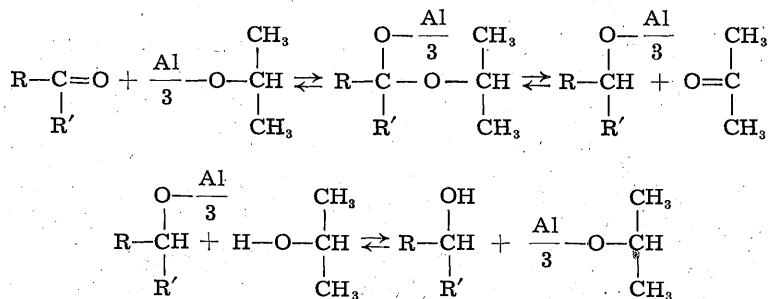
Można też postępować odwrotnie. Działając nadmiarem acetonu na alkohol drugorzędowy w obecności bezwodnego izopropylanu glinowego

* Aleksander Nikiforowicz Popow, uczeń Butlerowa. Ukończył uniwersytet w Kazaniu w 1866 r. Profesor Uniwersytetu Warszawskiego. Zmarł w 1881 r.

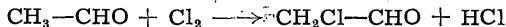
** Władysław Jęwiegieniewicz Tiszczenko (1861—1941), członek Akademii Nauk. Uczeń Butlerowa i Mendelejewa. Profesor wyższych uczelni w Leningradzie, jeden z najaktywniejszych członków Rosyjskiego Towarzystwa Fizykochemicznego. Oprócz obszernych prac z dziedziny chemii organicznej, opracował metody produkcji najlepszych gatunków szkła chemicznego.

i destylując mieszaninę powstałego alkoholu izopropylowego i acetonu można osiągnąć całkowite przejście takiego alkoholu w keton (Oppenauer).

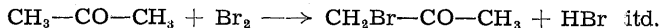
Mechanizm tych reakcji polega na tworzeniu kompleksowych produktów przejściowych, złożonych ze związków zawierających grupę karbonylową i z alkoholu glinowego



IV. Działanie chlorowców. Podczas działania chlorowców na aldehydy lub ketony łatwo zachodzi stopniowe podstawianie atomów wodoru — związanych z węglem sąsiadującym z grupą karbonylową — przez atomy chlorowców. Z aldehydami np.:



itd., aż do powstania CCl_3-CHO . Z ketonami

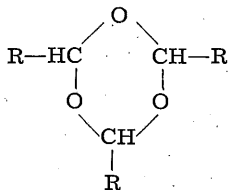


V. Reakcje polimeryzacji i kondensacji. Związki zawierające grupę karbonylową, a zwłaszcza aldehydy, nadzwyczaj łatwo dają reakcje międzycząsteczkowe. Jeżeli w reakcji międzycząsteczkowej powstają związki o tym samym składzie, lecz o wyższym wielokrotnym ciężarze cząsteczkowym, reakcje takie nazywają się *reakcjami polimeryzacji*, a otrzymane związki — *polimerami*. Reakcje polimeryzacji aldehydów mogą prowadzić do powstawania związków spolimeryzowanych, w których kilka cząsteczek aldehydu związane jest za pośrednictwem atomu tlenu. Cząsteczki aldehydu tworzące polimery mogą być również związane za pośrednictwem atomów węgla.

Reakcje międzycząsteczkowe, w których z mniejszych cząsteczek tworzą się cząsteczki większe przez powstanie nowych wiązań między atomami węgla poszczególnych cząsteczek, nazywają się *reakcjami kondensacji*. W reakcjach kondensacji cząsteczki substancji kondensowanej mogą być wykorzystane w całości do budowy nowych spolimeryzowanych cząsteczek; czasami jednak podczas kondensacji następuje oderwanie kilku atomów i wydzielenie wody lub innych nieskomplikowanych cząsteczek.

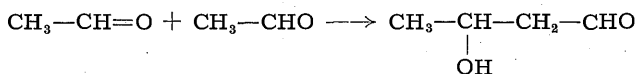
Aldehydy i ketony wykazują wielką skłonność do reakcji kondensacji zarówno między sobą, jak i z najrozmaitszymi innymi substancjami.

Reakcje polimeryzacji aldehydów, w których w powstających związkach spolimeryzowanych poszczególne cząsteczki związane są za pośrednictwem atomów tlenu, zachodzą często pod wpływem kwasów (solnego, siarkowego). Czasami w reakcjach tych otrzymuje się produkty o trzykrotnie większym ciężarze cząsteczkowym i o następującej budowie:



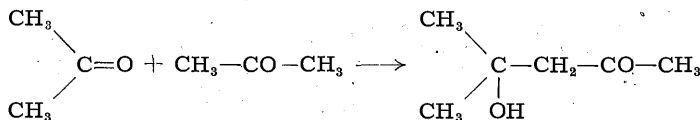
Zazwyczaj produkty te już podczas zwykłego ogrzewania, a jeszcze łatwiej w obecności śladów kwasów mineralnych, rozpadają się tworząc cząsteczki aldehydów. Reakcja taka, odwrotna do reakcji polimeryzacji, nazywa się *depolimeryzacją*.

Czasami, pod katalitycznym wpływem substancji kwaśnych lub zasadowych, reakcja międzycząsteczkowa związków zawierających grupę karbonylową przebiega z utworzeniem nowych wiązań między atomami węgla (reakcja kondensacji). W tych przypadkach atom wodoru wchodzący w skład grupy metylowej (lub metylenowej) sąsiadującej z grupą karbonylową wiąże się z atomem tlenu grupy karbonylowej drugiej cząsteczki aldehydu lub ketonu. Na przykład kondensację aldehydu octowego można wyrazić następującym równaniem:

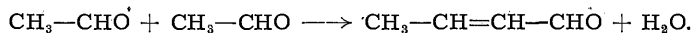


Powstająca substancja zawiera jednocześnie grupę aldehydową i hydroksylową (alkoholową) i z tego powodu nazwana została *aldolem*, a kondensacja tego typu nazywa się *kondensacją aldolową*.

Przez analogiczną kondensację acetonu otrzymuje się *alkohol dwuacetonowy*

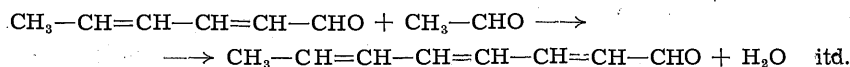
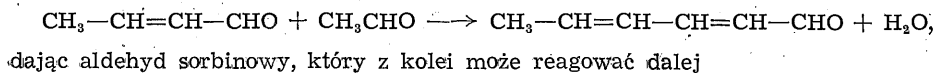


W innych warunkach podczas reakcji kondensacji może nastąpić oderwanie cząsteczki wody i powstanie podwójnego wiązania, np.



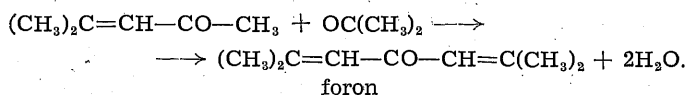
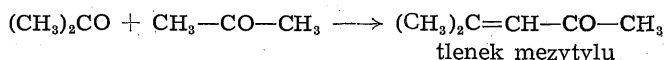
Ponieważ substancja otrzymana w ten sposób z aldehydu octowego nazywa się aldehydem krotonowym, ten typ kondensacji nazywa się *kondensacją krotonową*.

Aldehyd krotonowy wykazuje zdolność do dalszej kondensacji z jeszcze jedną cząsteczką aldehydu octowego

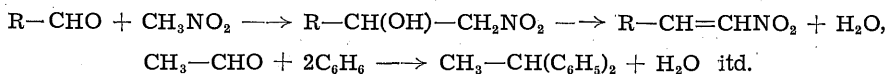


W ten sposób udało się osiągnąć syntezę *polienów*, tj. związków o dużej liczbie podwójnych wiązań (str. 361).

Tego rodzaju kondensacja zachodzi również łatwo z ketonami, np.:



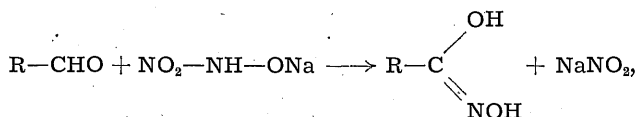
Aldehydy mogą również ulegać kondensacji z ketonami i innymi związkami zarówno szeregu tłuszczowego, jak, i to szczególnie, szeregu aromatycznego, a mianowicie: z węglowodorami, aminami, nitrozwiązkami, kwasami, estrami i innymi, np.:



VI. Reakcje rozpoznawcze na aldehydy. Do wykrywania aldehydów służą bardzo czułe reakcje barwne. Najczęściej używanym odczynnikiem na aldehydy jest „kwas fuksynosiarkawy” (roztwór fuksyny odbarwiony przez dodanie kwasu siarkawego); który daje czerwone lub fioletowe zabarwienie z niewielką nawet ilością aldehydów.

Do tego samego celu stosuje się kwas dwuazobenzenosulfonowy, który z aldehydami w roztworze alkalicznym daje, po dodaniu kilku kawałków amalgamatu sodowego, fioletowoczerwone zabarwienie.

Działając na aldehydy solą sodową nitrohydroksyloaminy w roztworze wodnym, otrzymuje się kwasy hydroksamowe



dające z chlorkiem żelazowym intensywnie czerwone zabarwienie (reakcja Angelego na aldehydy).

Aldehyd mrówkowy CH_2O , inaczej formaldehyd lub metanal. Aldehyd mrówkowy jest gazem o bardzo ostrym zapachu. Otrzymuje się go zazwyczaj przez przepuszczanie mieszaniny par alkoholu metylowego z powietrzem nad rozżarzoną spiralą z siatki miedzianej. Powstały aldehyd mrówkowy pochłania się wodą. Wodny roztwór aldehydu (zwykle 40%-owy) znajduje się w sprzedaży pod nazwą *formaliny*.

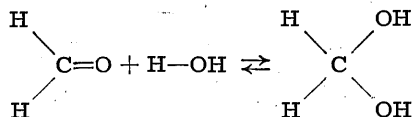
Technologia kontaktowego utlenienia powietrzem alkoholu metylowego była zbadana i opracowana po raz pierwszy przez chemika rosyjskiego O r ł o w a*.

Formaldehyd powstaje również podczas niezupełnego spalania wielu substancji, począwszy od metanu.

Gazowy aldehyd mrówkowy łatwo ulega samorzutnej polimeryzacji w zwykłej temperaturze; powstający przy tym biały proszek nosi nazwę *paraformaldehydu*. B u t l e r o w, który związek ten otrzymał po raz pierwszy, nadał mu nazwę *trójoksymetylenu* przypuszczając, że jego ciężar cząsteczkowy odpowiada składowi $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Później udowodniono, że na skutek polimeryzacji w różnych warunkach powstają różne polimery. Obecnie opisano co najmniej 8 związków tego rodzaju, z których jeden o temp. topn. $63\text{--}64^\circ$ odpowiada wzorowi trójoksymetylenu. Paraformaldehyd powstaje również podczas zagęszczania wodnych roztworów formaldehydu.

Pod wpływem ogrzewania, szczególnie w obecności kwasów, paraformaldehyd częściowo depolimeryzuje się na formaldehyd gazowy.

Szczególne zachowanie się roztworów wodnych formaldehydu w czasie destylacji (przy tym z parą wodną ulatnia się bardzo mało CH_2O) nasuwa przypuszczenie, że w roztworach tych aldehyd mrówkowy znajduje się w postaci hydratu, tj. glikolu metylenowego

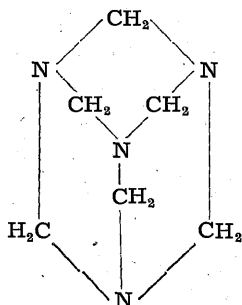


Badanie widm absorpcyjnych, a zwłaszcza widm Ramana wodnych roztworów formaldehydu, wykazało niezbiecie, że roztwory te zawierają jedynie nieznaczne ilości aldehydu nieuwodnionego CH_2O (w widmach nie występują prążki charakterystyczne dla grupy karbonylowej).

Podczas działania amoniaku na formalinę lub paraformaldehyd nie powstaje aldehydoamoniak, lecz krystaliczna higroskopijna substancja o składzie $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, nazwana przez Butlerowa *sześciometylenocztero-*

* Igor Iwanowicz Orłow (1865—1944), uczeń Markownikowa. W latach 1894—1911 wykładowca w Szkole Chemiczno-technologicznej w Kostromie. Od r. 1911 profesor charkowskiego Instytutu Technologicznego. Od 1929 r. członek Akademii Nauk USRR.

aminą. Jak wykazały badania rentgenograficzne, budowa jej jest następująca:

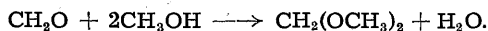


Sześciometylenoczteroamina używana jest w dużych ilościach do produkcji mas plastycznych (tzw. mas fenolowoformaldehydowych).

Substancję tę stosuje się w lecznictwie, pod nazwą *urotropiny*, jako środek przeciwko podagrze oraz z rozmaitymi domieszkami jako środek profilaktyczny i leczniczy przy grypie (np. „Kalcex”).

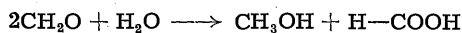
Ciekawe jest zastosowanie prasowanej urotropiny jako bezdymnego paliwa stałego (tzw. „stały spirytus”).

W obecności śladów kwasów formaldehyd łatwo daje z alkoholami odpowiednie acetale, np.

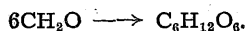


Acetal alkoholu metylowego, tzw. *metylal* lub *dwumetyloformal* $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$, jest cieczą wrzącą w temp. $41,5^\circ$, o gęstości 0,862 (w 18°). Ma eteryczny zapach i nie miesza się z wodą. *Etylal* lub *dwuetyloformal* wrze w temp. 87° i ma gęstość 0,834 (w 20°).

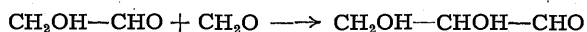
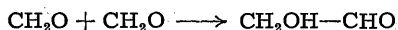
Podczas działania alkaliów na formalinę powstaje alkohol metylowy i kwas mrówkowy



W roztworze wodnym w obecności alkaliów może zachodzić również inna reakcja. Formaldehyd ulega kondensacji i wśród wielu produktów reakcji powstaje jeden z cukrów prostych*, czyli heksoz



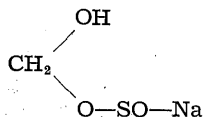
Zachodzi tu kondensacja sześciu cząsteczek formaldehydu, typu kondensacji aldolowej. Prawdopodobnie przebiega ona poprzez szereg kolejnych stadiów:



aż do powstania heksozy $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$.

* Kondensację formaldehydu prowadzącą do powstania substancji cukrowej przeprowadził po raz pierwszy Butlerow, jeszcze w 1861 r. (str. 561).

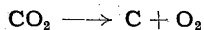
Z kwaśnym siarczynem sodowym formaldehyd tworzy związek $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Przez gotowanie roztworu tego związku z pyłem cynkowym powstają, zależnie od warunków, dwa produkty, które wykazują silne zdolności redukujące i znajdują duże zastosowanie w laboratoriach i w technice. W obecności alkaliów powstaje substancja o składzie $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zwana *rongalitem*; jest ona związkiem formaldehydu z kwaśną solą sodową nie istniejącego w stanie wolnym kwasu sulfoksylowego H_2SO_2 i ma następujący wzór:



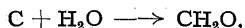
Dlatego też nazwą systematyczną dla tego związku będzie *hydroksymetanosulfonian sodowy*. Można go również traktować jako sól kwasu rongalitowego $\text{HO—CH}_2\text{—SO}_2\text{H}$.

Dруга substancja powstająca w nieobecności alkaliów ma skład następujący: $2\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Prawdopodobnie jest ona związkiem produktu przyłączenia kwaśnego siarczynu do formaldehydu z rongalitem.

Aldehydowi mrówkowemu przypisywano bardzo ważną rolę w procesie asymilacji węgla przez zielone rośliny. W szczególności, zgodnie z hipotezą Bayera, przypuszczano, że przy rozkładzie dwutlenku węgla w ziarnach chlorofilowych pod wpływem światła na węgiel i tlen



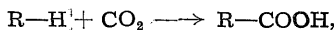
węgiel łączy się z wodą, tworząc formaldehyd



a następnie formaldehyd ulega polimeryzacji na mniej lub więcej złożone cukry, do krochmalu włącznie.

Powyższa hipoteza oparta jest na tym, że bezwodnik węglowy można zredukować na formaldehyd nie tylko pod wpływem promieni ultrafioletowych (o długości fali $\lambda = 200 \text{ m}\mu$), lecz również w roztworach wodnych zawierających substancje zabarwione, zdolne do pochłaniania promieni widzialnych i podczerwonych.

Zgodnie z nowymi poglądami dwutlenek węgla nie tworzy bezpośrednio aldehydu, lecz początkowo reaguje w ciemności tworząc z substancjami organicznymi hipotetyczne kwasy organiczne



które potem ulegają redukcji. W wyniku tej reakcji następuje wzrost łańcucha węglowego.

Aldehyd mrówkowy, w postaci formaliny lub paraformaldehydu, znajduje duże zastosowanie w przemyśle, do wielu syntez substancji organicznych.

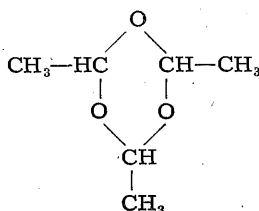
W obecnych czasach formaldehyd jest jedną z podstawowych substancji wyjściowych w produkcji mas plastycznych. Szczególnie duże znaczenie mają smoły otrzymywane przez kondensację aldehydu mrówkowego z fenolami. Wyroby z nich są szeroko stosowane w elektrotechnice, radiotechnice, w przemyśle samochodowym i lotniczym oraz w życiu codziennym.

Produkty te noszą ogólną nazwę żywic fenolowo-formaldehadowych lub fenoplastów. Przez kondensację formaldehydu z kazeiną powstają *galaliti*, należące do grupy *aminoplastów*. Do nich zalicza się również żywice otrzymywane przez kondensację mocznika lub melaminy z formaldehydem. Aldehyd mrówkowy stosuje się również do garbowania skóry, do konserwacji preparatów anatomicznych itp. To ostatnie zastosowanie oparte jest na zdolności formaldehydu do tworzenia z ciałami białkowymi elastycznej masy z trudem przepuszczającej wodę.

Aldehyd octowy $\text{CH}_3\text{—CHO}$, czyli etanal. Aldehyd octowy jest cieczą nadzwyczaj lotną, o silnym zapachu. Wdychanie jego par wywołuje przemijające duszności. Aldehyd octowy otrzymuje się albo, przez utlenienie alkoholu etylowego, albo z acetylenu przez przyłączenie wody w obecności soli rtęciowych. W chwili obecnej otrzymuje się go przeważnie według drugiej metody.

Pod wpływem jednej nawet kropli kwasu aldehyd octowy łatwo polimeryzuje na *paraldehyd*. Paraldehyd jest cieczą wrzącą w temp. 124° , krzepnącą przy chłodzeniu na masę krystaliczną o temp. topn. 12° . Polimeryzacja aldehydu octowego w niskich temperaturach prowadzi do powstawania krystalicznego *metaldehydu*. Obie substancje nie dają reakcji charakterystycznych dla aldehydów.

Paraldehyd ma ciężar cząsteczkowy odpowiadający wzorowi $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$, jego budowę wyraża się wzorem



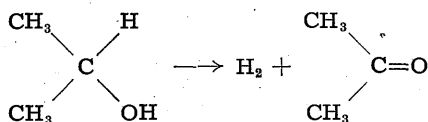
Metaldehyd jest przypuszczalnie produktem polimeryzacji czterech cząsteczek aldehydu octowego $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4$. Krystalizuje w postaci igieł lub pryzmatów, nie topniejących przy ogrzewaniu, lecz destylujących z częściową depolimeryzacją na aldehyd octowy.

Paraldehyd ma własności narkotyczne. Metaldehyd znajduje zastosowanie w życiu codziennym jako paliwo pod nazwą „stałego spirytusu“, tzw. „meta“.

Przy katalitycznym działaniu środków kondensujących, jak np. chlorek cynkowy, kwas solny lub inne, zachodzi kondensacja aldehydu octowego na aldol lub aldehyd krotonowy (str. 240). Podczas katalitycznego działania alkoholanu glinowego na aldehyd octowy powstaje octan etylu.

Utlenienie aldehydu octowego, otrzymywanego z acetylenu według metody Kuczerowa (str. 345), jest obecnie ważnym sposobem przemysłowym produkcji kwasu octowego.

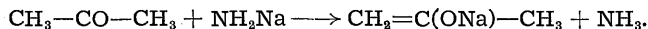
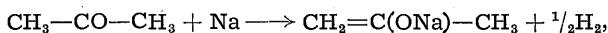
Aceton $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, czyli dwumetyloketon, jest najprostszym przedstawicielem grupy ketonów. Otrzymuje się go w dość znacznych ilościach przez suchą destylację drewna. Aceton powstaje również w niewielkich ilościach podczas suchej destylacji węgla kamiennego. Syntetycznie otrzymuje się aceton drogą ogrzewania octanu wapniowego oraz metodą kontaktową (str. 225) z kwasu octowego, produkowanego z acetyleny, poprzez aldehyd octowy. Obecnie główną metodą otrzymywania acetonu jest katalityczne odwodornienie alkoholu izopropylowego w fazie gazowej nad miedzią metaliczną, tlenkiem cynkowym itp.



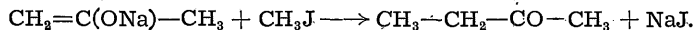
Dość duże ilości acetonu produkuje się drogą fermentacji (str. 207).

Aceton jest cieczą o charakterystycznym zapachu, mieszającą się z wodą. Jest on doskonałym rozpuszczalnikiem dla wielu substancji. Po dodaniu do mieszaniny wody z acetonem roztworu soli kuchennej, węglanu potasowego lub innych soli następuje wydzielenie („wysalanie”) acetonu: ciecz rozdziela się na dwie warstwy.

Podczas działania na aceton sodu metalicznego lub amidku sodowego otrzymuje się tzw. *sodoaceton*, który jest alkoholanem sodowym nienasyconego alkoholu izopropenilowego, będącego izomerem acetonu:



W ostatnich czasach związek ten często stosuje się do syntez analogicznych do syntez z enolanem sodowym estru acetylooctowego (str. 553 i nast.). Tak np. przez działanie halogenków alkilowych na sodoaceton zachodzi wymiana atomu wodoru w acetonie na alkil



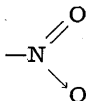
Przez kolejne działanie amidku sodowego i jodku metylowego można stopniowo wymienić wszystkie atomy wodoru w acetonie na grupy metylowe; ostatecznym produktem reakcji jest *sześciometyloaceton* $(\text{CH}_3)_3\text{C—CO—C}(\text{CH}_3)_3$.

Aceton znajduje duże zastosowanie jako rozpuszczalnik oraz do otrzymywania chloroformu, jodoformu i do wielu innych syntez substancji organicznych.

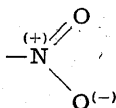
W produktach suchej destylacji drewna razem z acetonem występuje pierwszy jego homolog — metyloetyloketon $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{CH}_3$.

ZWIĄZKI NITROWE

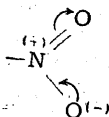
Związkami nitrowymi nazywamy substancje zawierające w cząsteczce jednowartościową resztę kwasu azotowego, zwaną grupą nitrową —NO_2 . Obecnie grupie nitrowej przypisuje się budowę następującą:



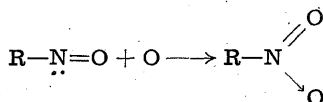
lub inaczej:



która jednak nie wyraża udowodnionej doświadczalnie symetrii tej grupy. Równocześnie oba atomy tlenu grupy nitrowej wyraża lepiej wzór:

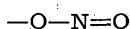


Można przypuszczać, że grupa nitrowa powstaje z grupy nitrozowej w następujący sposób: atom azotu grupy nitrozowej ma wolną parę elektronów i w reakcji z atomem tlenu, mającym trzy pary elektronów wartościowości, oddaje tę wolną parę na stworzenie wiązania atomowego z tlenem, który w ten sposób uzyskuje pełny oktet elektronowy



Jednocześnie między atomem azotu i atomem tlenu pojawia się oddziaływanie elektrostatyczne. Na stworzenie wiązania atom azotu stracił nie jeden elektron ze swojej powłoki zewnętrznej, jak to bywa w zwykłym wiązaniu atomowym, lecz dwa elektrony i w ten sposób uzyskał jeden elementarny ładunek dodatni. Natomiast atom tlenu nie tylko nie oddał ani jednego elektronu dla stworzenia wspólnej pary elektronowej z atomem, lecz przyjął jeden elektron z wolnej pary atomu azotu, czyli że uzyskał jeden elementarny ładunek ujemny. W ten sposób nowe wiązanie między tlenem i azotem nosi równocześnie charakter zwykłego wiązania atomowego (kowalencyjnego). Jest to typowe *wiązanie semipolarne* (por. str. 108).

Estry kwasu azotawego R—O—NO zawierają jednowartościową grupę



która jest izomerem grupy nitrowej. Związki nitrowe są więc izomerami estrów kwasu azotawego.

Słownictwo. Nazwy związków nitrowych tworzy się od nazw odpowiednich węglowodorów przez dodanie przedrostka *nitro-*, np. nitrometan

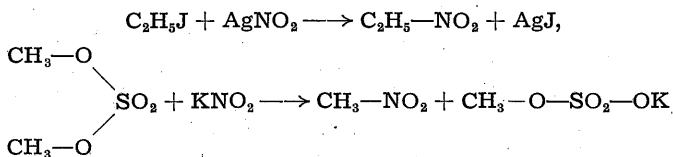
CH_3NO_2 , nitroetan $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, α -nitropropan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, β -nitropropan $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_3$ itd.

Według słownictwa systematycznego nazwy związków nitrowych tworzy się w ten sam sposób, z tą różnicą, że położenie grupy nitrowej oznacza się nie literą grecką, lecz liczbą, np. 1-nitropropan, 2-nitropropan.

Zależnie od rodzaju rodnika, z którym związana jest grupa nitrowa, różniamy związki nitrowe pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe.

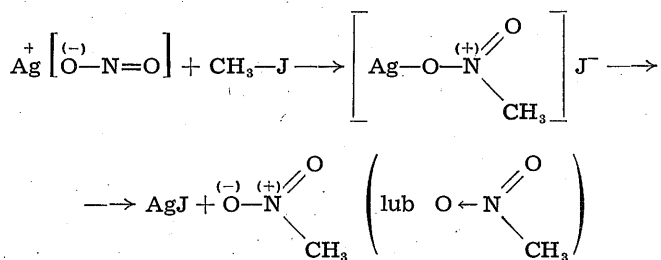
Sposoby otrzymywania

1. Działanie soli kwasu azotawego. Najczęściej stosowany sposób otrzymywania związków nitrowych szeregu alifatycznego polega na działaniu soli kwasu azotawego na halogenki alkilowe (W. Meyer, 1872) lub estry kwasu siarkowego:



Do otrzymywania związków nitrowych z chlorowcoalkanów używa się zazwyczaj azotynu srebrowego.

Ponieważ przyjmuje się, że w kwasie azotawym i jego solach azot jest trójwartościowy (np. $\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$), należałoby oczekiwać, że w podanych reakcjach tworzą się estry kwasu azotawego. W rzeczywistości estry te częściowo powstają, a tworzenie się związków nitrowych objaśnia się tym, że obok reakcji wymiany zachodzi tu początkowo reakcja przyłączenia halogenku alkilowego; następnie odrywa się cząsteczka soli



Związki nitrowe można łatwo oddzielać od powstających równocześnie z nimi estrów kwasu azotawego, dzięki znacznie wyższej temperaturze wrzenia związków nitrowych.

2. Nitrowanie parafin. Związki nitrowe można otrzymać przez działanie kwasu azotowego na węglowodory nasycone (Konowalów).

Nitrowanie węglowodorów nasyconych w fazie gazowej w temp. $150-475^\circ$ zachodzi dość łatwo; stosowane jest obecnie na niewielką skalę w przemyśle.

Własności fizyczne. Niższe homologi związków nitrowych są cieczami nie mającymi przykrego zapachu. Z alkoholem i eterem mieszają się; w wodzie są nierozpuszczalne. Nitrometan wrze w temp. 101° . Dla następnych homologów temperatura wrzenia wzrasta prawidłowo, podobnie jak we wszystkich szeregach homologicznych. Gęstości niższych związków nitrowych są większe od jedności. W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego gęstość związków nitrowych zmniejsza się.

Tabela 7

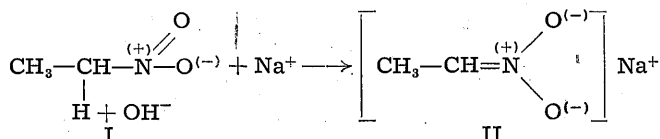
Związki nitrowe

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura wrzenia $^{\circ}\text{C}$	Gęstość	Współczynnik załamania światła
Nitrometan	$\text{CH}_3\text{—NO}_2$	101,2	1,132(d_4^{25})	1,3935 (w 20°)
Nitroetan	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$	114,0	1,047(d_4^{24})	1,3901 (w 24°)
1-Nitropropan	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NO}_2$	131,6	1,008(d_4^{24})	1,4003 (w 24°)
2-Nitropropan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	120,8	1,024(d_4^0)	—
1-Nitrobutan	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—CH}_2\text{—NO}_2$	152,9	—	—
2-Nitrobutan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	139,6	0,988(d_4^0)	—
1-Nitro-2-metylopropan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH—CH}_2\text{—NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	137—140	—	—
2-Nitro-2-metylopropan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	126,5 (temp. topn. 24°)	—	—
1-Nitropentan	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$	172—173	0,948	1,4218 (w 20°)
1-Nitroheksan	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_4\text{—CH}_2\text{—NO}_2$	193—194	0,949	—

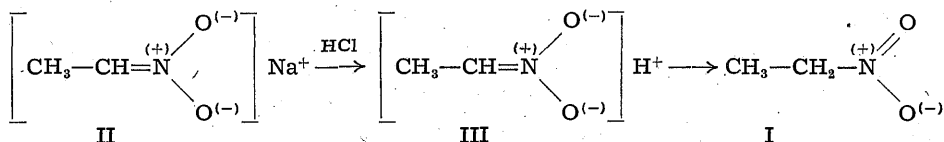
Własności chemiczne

1. Działanie alkaliów i powstawanie związków izonitrowych. Nitrowe pochodne szeregu metanu są substancjami całkowicie obojętnymi. Jednak przy wstrząsaniu pierwszo- i drugorzędowe nitrozwiązki powoli rozpuszczają się w ługach, tworząc związki rozpuszczalne w wodzie, które wykazują wszystkie własności soli obojętnych. W rzeczywistości substancje te nie są solami nitrozwiązków, lecz solami

ich izomerów — *związków izonitrowych* — które są mocnymi kwasami. Reakcja związków nitrowych z alkaliarni przebiega w sposób następujący:



Izomeryzacja obojętnych związków nitrowych na kwaśne związki izonitrowe znajduje potwierdzenie w tym, że pod wpływem działania mocnego kwasu na sól związku izonitrowego II nie od razu otrzymuje się nierozpuszczalny w wodzie związek nitrowy I. Początkowo powstaje dobrze rozpuszczalny w wodzie związek izonitrowy III, a następnie przechodzi on stopniowo w związek nitrowy I

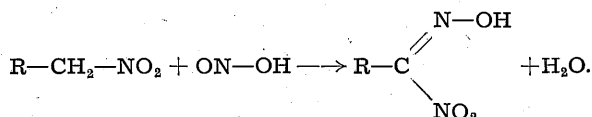


Nie udało się otrzymać najprostszych związków izonitrowych w stanie czystym, ponieważ przejście ich w związki nitrowe zachodzi bardzo szybko (choć nie błyskawicznie). W niektórych przypadkach otrzymano bardziej złożone związki izonitrowe w stanie czystym (patrz t. II).

Takie przypadki, jak przemiana związków nitrowych, kiedy substancje obojętne dają z alkaliarni sole ich izomerów, będących mocnymi kwasami, lub kiedy z kwasami dają sole mocnych zasad, są dość częste wśród substancji organicznych i są związane ze zjawiskami *tautomerii* (str. 293). Substancje obojętne, które w ten sposób się zachowują, Hantzsch nazwał *pseudokwasami* lub *pseudozasadami*.

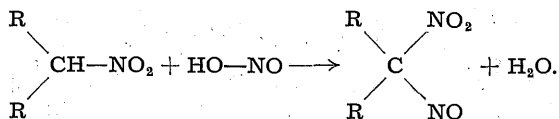
2. Działanie kwasu azotawego. Działanie kwasu azotawego jest reakcją bardzo charakterystyczną, która pozwala rozróżniać nitrozwiązki pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe. Ponieważ alkohole przechodzą łatwo w chlorowcoalkany, te zaś w związki nitrowe, reakcja z kwasem azotawym jest ważną reakcją analityczną przy określaniu budowy związków organicznych, pozwala ona bowiem na ustalenie, czy w skład cząsteczki wchodzić rodniki pierwszorzędowe, czy też drugo- lub trzeciorzędowe.

a. Pierwszorzędowe nitrozwiązki (i nitrometan) reagują z kwasem azotawym wydzielając cząsteczkę wody i tworząc tzw. *kwas nitrolowe*



Sole alkaliczne kwasów nitrolowych mają zabarwienie jasnoczerwone; pojawienie się tego zabarwienia jest oznaką obecności nitrozwiązku pierwszorzędowego.

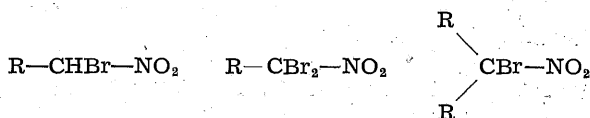
b. Nitrozwiazki drugorzędowe w reakcji z kwasem azotawym również wydzielają wodę i dają związki zwane *pseudonitrolami*



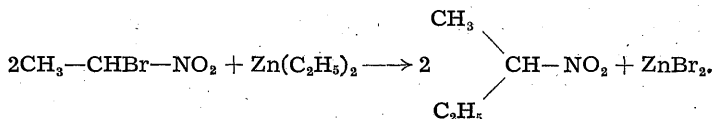
Substancje te w stanie krystalicznym są bezbarwne, natomiast stopione lub w roztworach (w eterze, chloroformie i in.) wykazują intensywnie turkusowe zabarwienie.

c. Nitrozwiazki trzeciorzędowe z kwasem azotawym nie reagują.

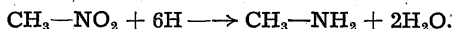
3. Działanie chlorowców na alkaliczne roztwory związków nitrowych. Reakcja ta może służyć do zastąpienia chlorowcem jednego atomu wodoru w nitrozwiazkach drugorzędowych, a jednego lub dwóch atomów wodoru w nitrozwiazkach pierwszorzędowych. W ten sposób otrzymuje się następujące związki:



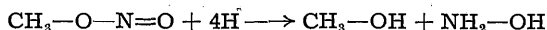
Taką budowę powstających związków chlorowconitrowych można udowodnić przeprowadzając reakcje ze związkami cynkoorganicznymi. Chlorowec zostaje zastąpiony przez alkil i otrzymuje się wyższe homologi związków nitrowych (B i e w a d*)



4. Redukcja. Na skutek redukcji związków nitrowych powstają aminy pierwszorzędowe



Reakcja ta jest dowodem, że w związkach nitrowych azot jest bezpośrednio związany z węglem rodnika. W przeciwieństwie do tego, przez redukcję ich izomerów — estrów kwasu azotawego — w których rodnik związany jest z tlenem, otrzymuje się alkohol oraz amoniak lub hydroksyloaminę

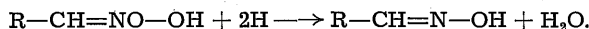


Syntezę amin pierwszorzędowych przez redukcję nitrozwiazków przeprowadził po raz pierwszy Z i n i n (1842) w odniesieniu do amin aromatycznych (otrzymanie aniliny i α -naftyloaminy). Redukcja nitrozwiazków

* Iwan Iwanowicz Biewad, profesor Uniwersytetu Warszawskiego. Od 1915 r. był profesorem uniwersytetu w Niżnym Nowogrodzie.

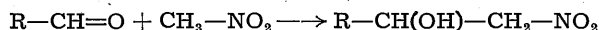
aromatycznych została w późniejszym okresie wszechstronnie zbadana i stała się podstawą metod otrzymywania amin aromatycznych (patrz t. II).

Znacznie mniej zbadana jest redukcja nitrozwiązków alifatycznych. Jednak i tu znane są już reakcje, w których otrzymuje się produkty niecałkowitej redukcji, jak np. aldoksymy lub ketoksymy. W tych przypadkach redukcji ulegają prawdopodobnie związki izonitrowe



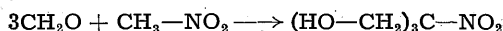
Jeżeli redukcję przeprowadza się cyną w kwasie solnym, oksymy mogą ulegać hydrolizie rozkładając się na hydroksyloaminę i aldehydy lub ketony (str. 235).

5. **Kondensacja z aldehydami.** Pierwszo- i drugorzędowe nitrozwiązki pod wpływem ługów ulegają reakcji kondensacji z aldehydami, np.



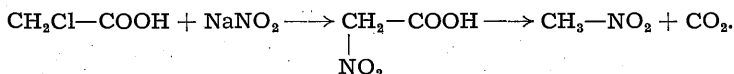
Otrzymany nitroalkohol może w określonych warunkach stracić wodę i przejść w $R-CH=CH-NO_2$.

Nitrometan z aldehydem mrówkowym (w nadmiarze) tworzy alkohol trójwodorotlenowy

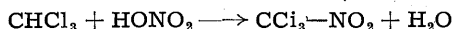


Alkohol ten przez estryfikację kwasem azotowym daje, podobnie jak gliceryna, trójazotan $(O_2N-O-CH_2)_3C-NO_2$, który jest substancją nadzwyczaj wybuchową.

Nitrometan CH_3-NO_2 wrze w temp. 101° . Gęstość $d_4^{20} = 1,1377$. Oprócz ogólnych metod otrzymywania związków nitrowych (podanych na str. 247), nitrometan otrzymuje się również przez działanie kwasu chlorooctowego na azotyn sodowy lub potasowy w roztworze wodnym. Powstaje przy tym kwas nitrooctowy, który rozkłada się przez gotowanie z wodą



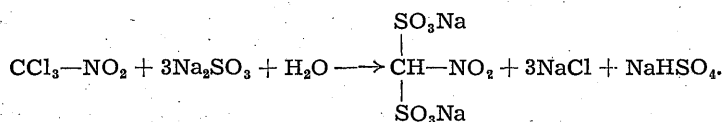
Trójchloronitrometan CCl_3-NO_2 , czyli chloropikrynę, można otrzymać przez działanie stężonym kwasem azotowym na chloroform



lub też drogą bezpośredniego chlorowania nitrometanu w obecności węgla wapniowego. Zazwyczaj trójchloronitrometan otrzymuje się przez działanie wapnem chlorowanym na kwas pikrynowy, czyli 2,4,6-trójnitrofenol. Zachodzi przy tym całkowite rozerwanie pierścienia kwasu pikrynowego.

Chloropikryna jest ruchliwą cieczą o temp. wrz. 112° i gęstości $d_4^{20} = 1,6539$. Ma ona nadzwyczaj ostry zapach i działa silnie drażniąco na błonę

ny śluzowe. Była stosowana jako substancja trująca w czasie pierwszej wojny światowej. Jest ona bardzo cennym środkiem owadobójczym oraz grzybobójczym i stosowana jest do ochrony składów ziarna. W celu unieszkodliwienia chloropikryny najlepiej zastosować wodno-alkoholowe roztwory siarczynów

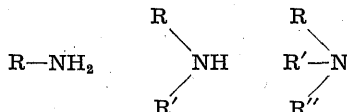


Przez redukcję chloropikryny cynkiem w kwasie octowym powstaje metyloamina.

AMINY

Aminy są to związki, które można wyprowadzić od amoniaku przez zastąpienie atomów wodoru rodnikami.

W cząsteczce amoniaku można zastąpić jeden, dwa lub trzy atomy wodoru rodnikami i otrzymać w ten sposób aminy następujących trzech typów:



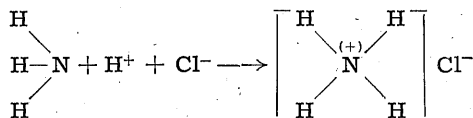
Te trzy typy amin w zależności od liczby atomów wodoru zastąpionych przez rodniki nazywają się aminami *pierwszo-*, *drugo-* lub *trzeciorzędowymi*. Aminy zaliczamy do odpowiedniego typu niezależnie od tego, jakie rodniki (pierwszo-, drugo- czy trzeciorzędowe) wchodzi w ich skład. Terminy: *pierwszo-*, *drugo-* i *trzeciorzędowy* mają więc w zastosowaniu do amin inne znaczenie niż w nazwach rodników.

Nazwy poszczególnych amin tworzy się zazwyczaj od nazw tworzących je rodników z dodaniem końcówki *-amina*. W ten sposób powstają nazwy: metyloamina $\text{CH}_3\text{—NH}_2$, dwumetyloamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, trójmetyloamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, propyloamina $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, izobutyloamina drugorzędowa $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CH}_3$, pseudobutyloamina $(\text{CH}_3)_3\text{C—NH}_2$ itd.

Izomeria amin pochodzi zarówno od izomerii rodników, jak i od tego, że w cząsteczce aminy może być kilka różnych rodników (*metameria*). Na przykład dwumetyloamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ jest izomerem (metamerem) etyloaminy $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$.

Amoniak łącząc się z kwasami tworzy sole amonowe. Sole te nie są, jak dawniej przypuszczano, związkami azotu pięciowartościowego. Reakcję

powstawania soli amonowych należy sobie wyobrazić w sposób następujący:



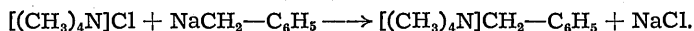
Proton przyłącza się do atomu azotu, który ma wolną parę elektronów. Powstaje przy tym wiązanie atomowe między azotem a wodorem. Atom azotu uzyskuje ładunek dodatni, wobec czego powstała grupa staje się kationem, który łączy się z anionem (chlorem) wiązaniem jonowym.

W solach amonowych można stopniowo, od jednego do czterech zastąpić atomy wodoru rodnikami i otrzymać w ten sposób sole organicznych zasad amoniowych, np.:



Ostatni związek nazywa się chlorkiem czterometyloamoniowym.

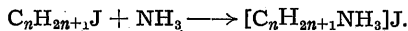
Przez działanie sodobenzylu na chlorek czterometyloamoniowy udało się otrzymać stałą substancję, w której, jak się wydawało, atom azotu związany jest z pięcioma rodnikami węglowodorowymi



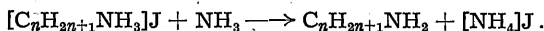
Jednakże wszystkie własności tej substancji, począwszy od intensywnego zabarwienia, wskazują, że produkt ten jest analogiem wyjściowego sodobenzylu i że grupa $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$ odgrywa w nim rolę metalu. Roztwory tej substancji przewodzą prąd elektryczny i w czasie elektrolizy rodnik benzylowy zachowuje się jak anion. Oznacza to, że azot i benzyl związane są nie wiązaniem atomowym, lecz jonowym.

Sposoby otrzymywania

1. Działanie halogenków alkiłowych na amoniak i aminy. W podobny sposób jak do amoniaku przyłącza się kwas chlorowodorowy, tworząc np. chlorek amonowy, może przyłączyć się do amoniaku również halogenek alkiłowy. Powstaje przy tym jednopodstawiona sól amoniowa (reakcja Hofmanna*)

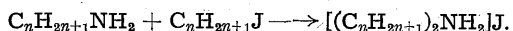


W dalszej reakcji sól ta ulega, na skutek działania amoniaku w nadmiarze, częściowemu rozkładowi wydzielając aminę pierwszorzędową



* August Wilhelm Hofmann (1818—1892), wielki chemik niemiecki, długi okres czasu pracujący w Anglii. Wielkie znaczenie mają jego prace nad otrzymywaniem i rozdzielaniem amin alifatycznych, a w okresie późniejszym prace nad aniliną i barwnikami syntetycznymi.

Amina pierwszorzędowa może przyłączyć halogenek alkilowy, tworząc dwupodstawioną sól amoniową

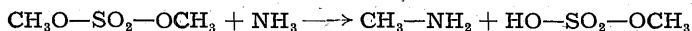


Z soli tej przez dalsze działanie amoniaku może powstać amina drugorzędowa $(C_nH_{2n+1})_2NH$.

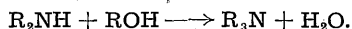
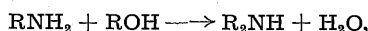
W analogiczny sposób amina drugorzędowa daje trójpodstawioną sól amoniową $[(C_nH_{2n+1})_3NH]J$, a później — aminę trzeciorzędową $(C_nH_{2n+1})_3N$. Ostatecznie amina trzeciorzędowa przyłączając halogenek alkilowy tworzy sól czteropodstawionej zasady amoniowej $[C_nH_{2n+1})_4N]J$, która nie rozkłada się pod wpływem amoniaku.

Dlatego też przez działanie amoniakiem na chlorowcoalkany otrzymuje się zazwyczaj mieszaninę soli wszystkich zasad amoniowych. Na przykład jodek metylu daje z amoniakiem mieszaninę soli metyloaminy, dwumetyloaminy, trójmetyloaminy i soli czterometyloamoniowej.

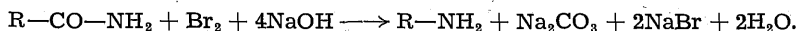
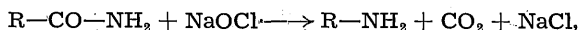
W podobny sposób jak chlorowcoalkany działają na amoniak i aminy estry innych kwasów mineralnych, np.:



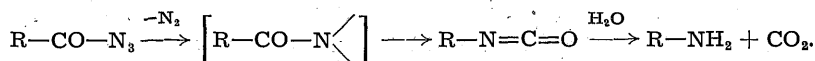
2. Reakcja alkoholi z amoniakiem. Aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe można otrzymać przez przepuszczanie mieszaniny par alkoholu z amoniakiem przez ogrzane tlenki metali dwu- i trójwartościowych (najczęściej tlenek glinowy lub tlenek torowy), które odgrywają rolę katalizatorów:



3. Otrzymywanie z amidów. Przez działanie podchlorynów (podbrominów) alkalicznych lub chlorowców w środowisku alkalicznym na amidy otrzymuje się aminy pierwszorzędowe zawierające o jeden atom węgla mniej niż amid wyjściowy (reakcja Hofmanna, patrz str. 285):

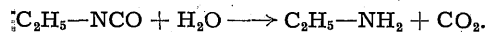


4. Otrzymywanie z azydów kwasów. Ogrzewanie azydów kwasów (str. 288) powoduje wydzielenie cząsteczki azotu, a reszta cząsteczki azydki kwasowego, przejściowo tworząc izocyjanian, daje ostatecznie aminę pierworzędową (przegrupowanie Curtiusa)



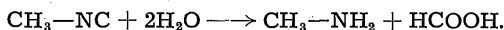
5. Hydroliza estrów kwasu izocyjanowego i izonitrylów. Działanie alkaliów na estry kwasu izocyjanowego było

pierwszą reakcją, w której odkryto aminy (W u r t z, 1848); powstają wtedy aminy pierwszorzędowe

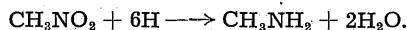


Jako produkty uboczne tworzą się aminy drugo- i trzeciorzędowe.

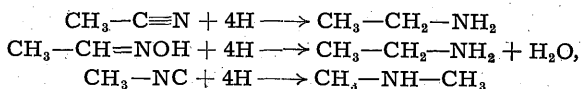
Przez hydrolizę izonitrylów (pod wpływem kwasów) otrzymuje się również aminy pierwszorzędowe



6. Redukcja związków zawierających azot. Aminy można otrzymać przez redukcję związków zawierających azot, a przede wszystkim związków nitrowych (str. 250)



Wszystkie inne azotowe związki organiczne, jak np. cyjanki (nitryle), oksymy, izonitryle, dają również aminy przez redukcję:



Tablica 8

Aminy nasycone

Nazwa	Wzór chemiczny	Tempera- tura topnienia °C	Tempera- tura wrzenia °C	Gęstość d_4^0
Metyloamina	$\text{CH}_3\text{—NH}_2$	—93,6	—6,3	0,696 (w temp. wrz.)
Dwumetylo- amina	$(\text{CH}_3)_2\text{—NH}$	—92,2	6,9	0,685 (w temp. wrz.)
Trójmetylo- amina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	—117,3	2,8	0,671
Etyloamina	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	—83,2	16,6	0,706
Dwuetyloamina	$(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_2\text{NH}$	—48,0	55,9	0,732
Trójetyloamina	$(\text{CH}_3\text{—CH}_2)_3\text{N}$	—114,8	89,4	0,750
n-Propyloamina	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	—83,0	47,5	0,741
Izopropyloamina	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—NH}_2$	—101,2	33,5	0,691 (w 18°)
n-Butyloamina	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	—50,5	77,8	0,764
Izobutyloamina	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—NH}_2$	—85,5	67,7	0,750
Pseudobutylo- amina	$(\text{CH}_3)_3\text{C—NH}_2$	—67,5	43,8	0,698 (w 18°)
n-Oktyloamina	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—NH}_2$	—1,0	179 — 180	0,777 (w 26,8°)
n-Dodecyloamina	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{—NH}_2$	28,0	247 — 249	—
n-Heksadecylo- amina	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{—NH}_2$	52,5	330	—

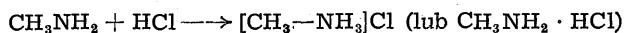
7. Rozkład pod wpływem bakterii. Aminy powstają w niewielkich ilościach w czasie rozmaitych procesów bakteryjnych, jak np. w czasie gnicia odpadków organicznych zawierających substancje białkowe. Najprostsze aminy znaleziono również wśród produktów normalnej przemiany materii niektórych roślin.

Własności fizyczne. Metyloamina, dwumetyloamina i trójmetyloamina są substancjami gazowymi; pozostałe niższe aminy są cieczami o zapachu amoniaku. Niższe aminy, podobnie jak amoniak, doskonale rozpuszczają się w wodzie tworząc roztwory alkaliczne. Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego rozpuszczalność amin w wodzie maleje.

Wyższe aminy są substancjami stałymi, nierozpuszczalnymi w wodzie; nie mają zapachu. Temperatury wrzenia amin pierwszorzędowych są znacznie niższe niż odpowiednich alkoholi.

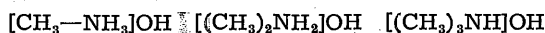
Własności chemiczne

1. Tworzenie soli. Aminy alifatyczne, podobnie jak amoniak, wykazują zdolność łączenia się z kwasami, nawet tak słabymi, jak kwas węglowy, i dają przy tym odpowiednie sole podstawionych zasad amoniowych, np.

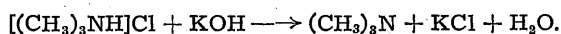


Sole te są substancjami krystalicznymi, podobnymi do soli amonowych, w większości przypadków dobrze rozpuszczalnymi w wodzie.

Roztwory wodne amin zawierają, tak jak amoniak, hydraty odpowiednich zasad amoniowych, np.:



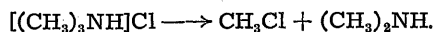
które na skutek dysocjacji elektrolitycznej tworzą jony wodorotlenowe. Jednakże zasady te, analogicznie do wodorotlenku amonowego, już w zwykłej temperaturze, a jeszcze łatwiej pod wpływem ogrzewania, rozpadają się na aminy i wodę. Dlatego też aminy, podobnie jak amoniak, można wydzielić z roztworów ich soli przez działanie alkaliów



Podstawienie przez rodniki dwóch pierwszych atomów wodoru w amoniaku zwiększa własności zasadowe. Widać to z zestawienia stałych dysocjacji:

NH_3	$1,79 \cdot 10^{-5}$
CH_3NH_2	$4,38 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$5,45 \cdot 10^{-4}$

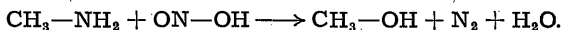
2. Rozkład soli amin. Na skutek ogrzewania może zachodzić rozkład soli amin, np.



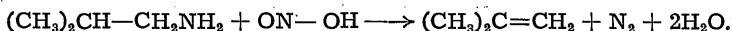
Jest to reakcja odwrotna do reakcji Hofmanna (str. 253).

3. Działanie kwasu azotawego. Działanie kwasu azotawego na aminy jest reakcją charakterystyczną, która pozwala rozróżnić aminy pierwszorzędowe od drugo- i trzeciorzędowych.

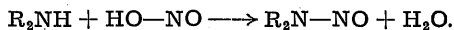
a. Przez działanie kwasem azotawym na aminy pierwszorzędowe otrzymuje się azotyny amin, które rozkładają się już w zwykłej temperaturze, a jeszcze szybciej w czasie ogrzewania, wydzielając azot gazowy. Aminy przechodzą przy tym w alkohole



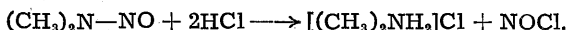
Wyższe aminy pod wpływem kwasu azotawego tworzą w mniejszym lub większym stopniu zamiast alkoholi odpowiednie węglowodory nienasycone, np.



b. Aminy drugorzędowe pod wpływem kwasu azotawego wydzielają wodę tworząc tzw. *nitrozoaminy*

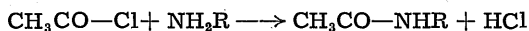


Nitrozoaminy są to substancje obojętne, o charakterystycznym zapachu. Można je wyekstrahować z roztworu wodnego np. eterem i otrzymać z nich różnymi metodami aminę wyjściową. Na przykład w czasie ogrzewania nitrozoamin ze stężonym kwasem solnym zachodzi następująca reakcja:

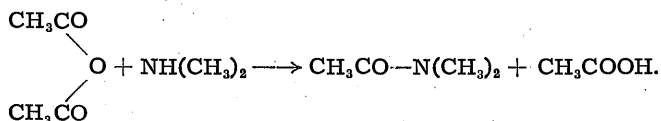


c. Aminy trzeciorzędowe reagują z kwasem azotawym, tworząc wyłącznie sole.

4. Tworzenie amidów kwasowych. Przez działanie chlorków (lub bezwodników) kwasowych na aminy pierwszo- lub drugorzędowe można zastąpić rodnikiem kwasowym atom wodoru związany z azotem. Powstają przy tym amidy kwasów organicznych podstawione przy azocie (str. 279), np.

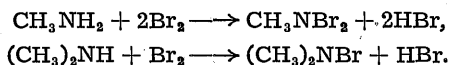


lub

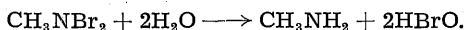


Aminy trzeciorzędowe, w których nie ma atomu wodoru przy atomie azotu, nie reagują z chlorkami i bezwodnikami kwasowymi.

5. Działanie chlorowców. Przez działanie chloru lub bromu na aminy pierwszo- i drugorzędowe w obecności alkaliów można zastąpić atomy wodoru w grupie aminowej chlorowcem i otrzymać chlorowcoaminy:

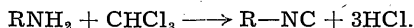


W przeciwieństwie do chlorowcowych związków azotu, które są produktami wymiany wodoru w amoniaku na chlorowiec, chlorowcoaminy nie mają zupełnie własności wybuchowych. Mogą one reagować z wodą tworząc aminy i kwas podbromawy (podchlorawy)

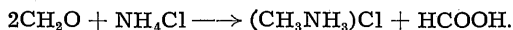


Bromoaminy są substancjami o ostrym zapachu; łatwo ulegają rozkładowi.

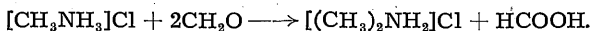
6. Tworzenie izonitrylów. Przez działanie chloroformu na aminy pierwszorzędowe w obecności alkoholowych roztworów alkaliów tworzą się izonitryle (str. 290)



Metyloamina CH_3NH_2 występuje w roślinie *Mercurialis perennis*. Można ją łatwo otrzymać w postaci chlorowodorku przez ogrzewanie formaliny z chlorkiem amonowym



Dwumetyloamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ występuje wspólnie z trójmetyloaminą w soku solonych śledzi. Powstaje jako produkt gnicia ryb i w ogóle jako produkt gnicia substancji białkowych. Najłatwiejszy sposób otrzymania dwumetyloaminy, zarówno jak i metyloaminy, polega na działaniu aldehydu mrówkowego na chlorek amonowy; powstający chlorowodorek metyloaminy reaguje z nadmiarem aldehydu mrówkowego



Chlorowodorek dwumetyloaminy jest rozpuszczalny w chloroformie.

Trójmetyloaminę $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ można otrzymać w znacznych ilościach przez ogrzewanie soli betainy (str. 684), która znajduje się w melasie pochodzącej z buraków cukrowych. Trójmetyloamina jest dość rozpowszechniona w przyrodzie. Występuje w niektórych roślinach, jak np. w kwiatach jednej z odmian głogu (*Crataegus oxyacantha*) oraz w roślinie *Chenopodium Vulvaria*, którym nadaje wstrętny zapach. Od trójmetyloaminy pochodzi również zapach solonych śledzi. W dużym stężeniu zapach trójmetyloaminy nie jest bardzo przykry (zbliżony do zapachu amoniaku), natomiast w dużym rozcieńczeniu staje się nadzwyczaj nieprzyjemny, chociaż daje się odczuć nie od razu, lecz po upływie pewnego okresu czasu. Zapach ten jest bardzo trwały i długo utrzymuje się na skórze i włosach.

Wyższe aminy mają zapach bardzo słaby.

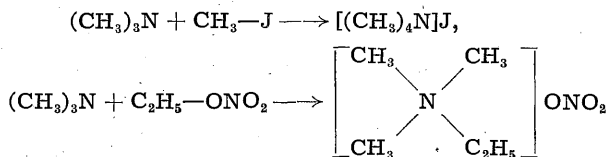
Sole niższych amin z kwasami mineralnymi (siarkowym, solnym) rozpuszczają się w wodzie, tworząc prawdziwe roztwory cząsteczkowe. Wodne roztwory soli wyższych amin mają charakter układów koloidowych (opalizują itp.). Roztwory te pienią się oraz wykazują własności emulgujące i myjące, dzięki czemu uzyskały pewne znaczenie praktyczne. Sole wyższych amin i kwasów mineralnych zostały nazwane „mydłami kationowymi inwertowanymi” lub „kwaśnymi”. Od zwykłych „anionowych” mydeł,

tj. soli sodowych lub potasowych wyższych kwasów tłuszczowych, różnią się one brakiem wrażliwości na twardość wody i dobrze pienią się w wodzie morskiej i wodzie bogatej w sole wapniowe.

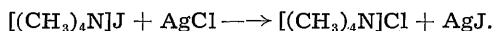
Stwierdzono, że sole amin trzeciorzędowych lub czwartorzędowych zasad amoniowych, zawierających rodniki z dużą ilością atomów węgla, wykazują silne działanie bakteriobójcze i bakteriostatyczne (D o m a g k).

CZWARTORZĘDOWE ZASADY AMONIOWE

Aminy trzeciorzędowe przyłączają halogenki alkilowe, szczególnie łatwo jodki alkilów, jak również estry mocnych kwasów mineralnych, tworząc związki o charakterze soli, mające budowę czteropodstawionych soli amoniowych (sole czwartorzędowych zasad amoniowych), np.

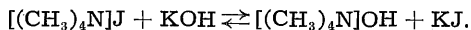


Sole te są rozpuszczalne w wodzie i wykazują odczyn obojętny na lakmus; w wodnych roztworach silnie dysocjują i łatwo wchodzi w reakcje wymiany z innymi solami, np.



Pod wpływem ogrzewania sole te rozpadają się na aminę trzeciorzędową i jodek alkilowy.

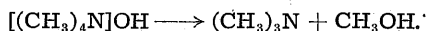
Z roztworu tych soli nie można przez działanie ługów wydzielić odpowiedniej zasady, na skutek odwracalności reakcji



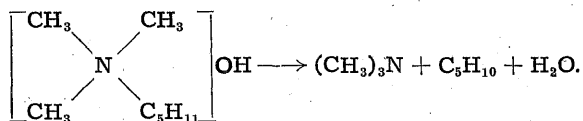
Natomiast przez działanie wodnej zawiesiny tlenku srebrowego na sól jodową strąca się nierozpuszczalny jodek srebrowy, a w roztworze wodnym pozostaje wolna czteropodstawiona zasada amoniowa.

Przez ostrożne odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem można otrzymać *wodorotlenek czterometyloamoniowy* w postaci białej substancji stałej, podobnej do wodorotlenków alkalicznych. W stanie uwodnionym $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ związek ten topi się w temp. 62–63°.

W przeciwieństwie do jedno-, dwu- i trójpodstawionych zasad amoniowych zasady czteropodstawione wykazują nadzwyczaj silne własności zasadowe i pod tym względem zbliżone są do wodorotlenków alkalicznych. Zasady te są wrażliwe na ogrzewanie. Wodorotlenek czterometyloamoniowy pod wpływem ogrzewania rozkłada się na trójmetyloaminę i alkohol metylowy



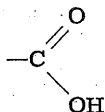
Podczas ogrzewania wszystkich zasad amoniowych zawierających wyższe rodniki powstaje nie alkohol, lecz odpowiedni węglowódor nienasycony i woda, np.



Ta reakcja okazała się bardzo dogodna do badań amin złożonych, jakimi są np. naturalne alkaloidy.

NASYCONE KWASY JEDNOKARBOKSYLOWE SZEREGU ALIFATYCZNEGO

Kwasy organiczne, których własności kwasowe związane są z obecnością w cząsteczce jednowartościowej grupy karboksylowej



nazywają się *kwasami karboksylowymi*. Zależnie od liczby grup karboksylowych w cząsteczce rozróżniamy kwasy jedno- i wielokarboksylowe.

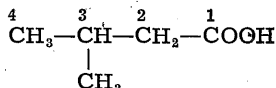
Kwasy nasycone szeregu alifatycznego (tłuszczowego) można rozpatrywać jako pochodne węglowodorów parafinowych powstałe przez podstawienie atomu wodoru grupą karboksylową. Ogólny wzór sumaryczny tych kwasów ma postać następującą: $\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1}\text{COOH}$ lub $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (przyjmując $n=n'+1$). Liczba izomerów kwasów tłuszczowych (podobnie jak aldehydów) będzie więc pokrywać się z liczbą izomerów np. chlorowcowęglowodorów lub alkoholi zawierających w cząsteczce o jeden atom mniej niż odpowiedni kwas.

Jeżeli kwasy wyprowadza się od węglowodorów nasyconych, to pierwszym członem szeregu homologicznego powinien być kwas o budowie $\text{CH}_3\text{—COOH}$, tj. *kwas octowy*. Jednakże, podobnie jak w niektórych innych przypadkach, za pierwszy człon tego szeregu przyjmuje się *kwas mrówkowy* H—COOH , który stanowi połączenie grupy karboksylowej z wodorem.

Wyższe kwasy można również rozpatrywać jako pochodne kwasu octowego powstałe przez podstawienie atomów wodoru rodnika metylowego alkilami. Dlatego też kwas propionowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—COOH}$ można nazwać kwasem metylooctowym, kwas izomasłowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH—COOH}$ kwasem dwumetylooctowym itd.

Według nomenklatury genewskiej nazwy kwasów tworzyło się od nazw węglowodorów o tej samej liczbie atomów węgla, dodając słowo *kwas*,

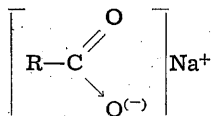
które oznacza obecność grupy karboksylowej w cząsteczce. W ten sposób kwas mrówkowy nazywany był kwasem metanowym, kwas octowy — kwasem etanowym, a kwas o budowie



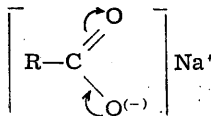
kwasem 3-metylobutanowym itd.*

Najczęściej używa się zwyczajowych nazw kwasów, związanych albo ze źródłem ich otrzymywania, albo też występowania w przyrodzie. Nazwy te podane są w tablicy 9.

Kwasy karboksylowe tworzą z alkaliimi sole. Ustalono eksperymentalnie, że w grupie karboksylowej soli, w odróżnieniu od grupy karboksylowej kwasu, obydwie atomy tlenu są równocenne. Na przykład w mrówczanie sodowym kąt między wiązaniami $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ równa się $124^\circ \pm 4^\circ$, obie zaś odległości $\text{C}-\text{O}$ są sobie równe i wynoszą 1,27 Å. Dlatego też budowę soli kwasów karboksylowych można wyrażać wzorem



lub jeszcze lepiej wzorem



w którym zakrzywione strzałki wskazują kierunek przesunięcia elektronów na skutek wzajemnego oddziaływania atomów.

Sposoby otrzymywania

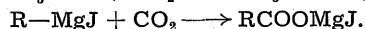
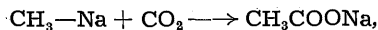
1. Utlenianie substancji organicznych. Jednokarboksylowe kwasy szeregu tłuszczowego otrzymuje się w wyniku utleniania najrozmaitszych substancji organicznych. W większości przypadków zachodzi przy tym rozerwanie cząsteczki i powstające kwasy zawierają mniej atomów węgla w cząsteczce niż utleniana substancja wyjściowa (patrz np. utlenianie parafin, str. 166, utlenianie ketonów, str. 236).

Jedynie przy utlenianiu pochodnych zawierających rodnik z pierwszorzędowym atomem węgla (np. alkoholi pierwszorzędowych, str. 200) oraz

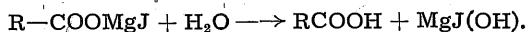
* Zgodnie z zasadami słownictwa przyjętymi przez PKN kwasy uważa się za pochodne węglowodorów, w których grupa karboksylowa COOH jest *podstawnikiem*. Nazwy systematyczne kwasów karboksylowych wyprowadza się z nazw odpowiednich węglowodorów przez dodanie przyrostka *-karboksylowy*, np.: kwas octowy nazywa się kwasem metanokarboksylowym, kwas propionowy — kwasem etanokarboksylowym itd. (przyp. red. wydania polskiego).

przy utlenianiu aldehydów otrzymuje się kwasy o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

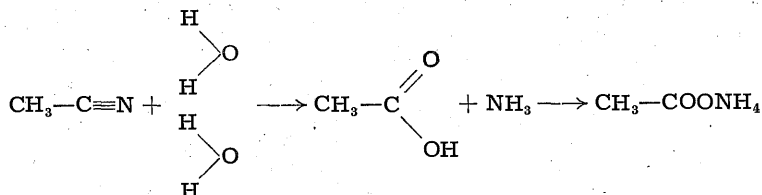
2. Działanie bezwodnika węglowego na związki metaloorganiczne. Do reakcji tej używa się najczęściej związków sodoorganicznych lub mieszanych związków magnezoorganicznych (Grignard)



W pierwszym przypadku otrzymuje się sole sodowe kwasów organicznych, w drugim zaś — mieszane sole magnezowe kwasu organicznego i chlorowodorowego, które pod wpływem wody i kwasu mineralnego dają kwasy tłuszczowe

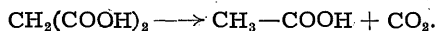


3. Hydroliza cyjanków organicznych (nitrylów), np.

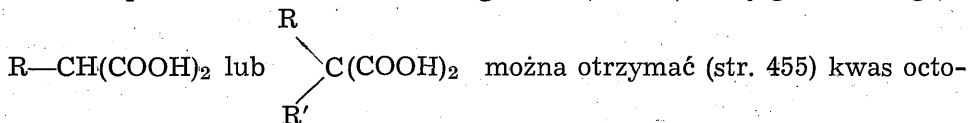


Przytoczone trzy metody otrzymywania kwasów karboksylowych są przekonującym dowodem budowy grupy karboksylowej.

4. Dekarboksylacja kwasów dwu- lub trójkarboksylowych. Kwasy jednokarboksylowe otrzymuje się przez ogrzewanie kwasów dwukarboksylowych (i trójkarboksylowych), w których dwie (lub trzy) grupy karboksylowe znajdują się przy tym samym atomie węgla



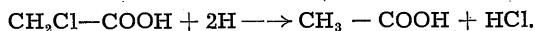
W ten sposób z kwasu malonowego $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ i jego homologów



wy i jego wyższe homologu (oprócz homologów stanowiących produkt podstawienia wszystkich trzech atomów wodoru w grupie metylowej kwasu octowego przez rodniki).

W analogiczny sposób może ulegać dekarboksylacji również i kwas szczawiowy HOOC—COOH tworząc kwas mrówkowy.

5. Wymiana podstawników w kwasach nasyconych na wodór. Kwasy tłuszczowe można otrzymać np. przez redukcję kwasów chlorocotłuszczowych



6. Synteza kwasów jednokarboksylowych z estru acetylooctowego (str. 536).

7. Otrzymywanie z pochodnych kwasów. Kwasy karboksylowe można otrzymać z substancji należących do tych wszystkich klas związków organicznych, które objęte są ogólną nazwą „pochodnych kwasów organicznych”. O reakcjach tych patrz str. 280.

Własności fizyczne. Niższe człony szeregu kwasów tłuszczowych są w zwykłej temperaturze ruchliwymi cieczami o ostrym, kwaśnym zapachu, które przez chłodzenie przechodzą w stan krystaliczny. Z wodą mieszają się we wszystkich stosunkach. Począwszy od kwasu masłowego (oraz izomasłowego), kwasy organiczne mają postać oleistych cieczy, o nieprzyjemnym zapachu i ograniczonej rozpuszczalności w wodzie. Wyższe kwasy tłuszczowe są substancjami stałymi nierozpuszczalnymi w wodzie.

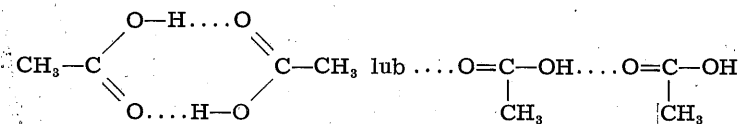
Wszystkie kwasy tłuszczowe rozpuszczają się w alkoholu i eterze. Gęstości niższych członów szeregu homologicznego są większe od jedności. Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego gęstości maleją.

Niższe kwasy łatwo destylują zarówno w stanie czystym, jak i z parą wodną, dlatego też nazywają się lotnymi kwasami tłuszczowymi. Temperatury wrzenia kwasów wzrastają z tą samą prawidłowością, jak w innych szeregach homologicznych.

Średnie homologie o budowie normalnej cechuje swoista prawidłowość temperatur topnienia, którą spotyka się również i w niektórych innych klasach związków organicznych. W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego temperatury topnienia wzrastają, przy czym temperatury topnienia homologów parzystych są wyższe niż temperatury sąsiednich homologów nieparzystych, tj. zawierających w cząsteczce o jeden atom węgla więcej lub mniej (patrz tabl. 9).

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego kwasów metodą krioskopową w pewnych rozpuszczalnikach, jak np. w benzenie lub chloroformie, oraz oznaczanie prężności par np. kwasu octowego wskazują na to, że kwasy tworzą cząsteczki o składzie $(C_nH_{2n}O_2)_2$, tj. o ciężarze cząsteczkowym dwukrotnie większym, niż wynika to ze wzoru chemicznego.

Tworzenie cząsteczek zasocjowanych, obserwowane u wielu związków zawierających grupę hydroksylową, tłumaczy się obecnie powstawaniem tzw. wiązań wodorowych (str. 110). Powstają przy tym nietrwałe związki o budowie cyklicznej lub liniowej. Na przykład dla kwasu octowego



Energia takiego wiązania wodorowego wynosi około 7 kcal/mol (energia wiązania atomowego O—H wynosi 110 kcal/mol). Połączeniu się dwóch

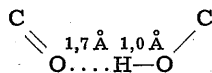
Kwasy tłuszczowe

Tablica 9

Nazwa kwasu	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Mrówkowy	HCOOH	8,5	100,5	1,2322	1,3650
Octowy	CH ₃ COOH	16,6	118,5	1,049	1,3720
Propionowy	CH ₃ -CH ₂ -COOH	-20,7	141,1	0,9916	1,3872
Masłowy	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	-3,1	163,0	0,9587	1,3979
Izomasłowy	(CH ₃) ₂ CH-COOH	-47	154,4	0,9490	1,3930
Walerianowy	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	-34,5	186,0	0,9387	1,4070
Izowalerianowy	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -COOH	-37,6	176,6	0,9327	1,4043
Metyloctyloctowy	CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-COOH	—	177	0,934	—
Trójmetyloctowy	(CH ₃) ₃ C-COOH	35,3	163,7	0,905 (w 50°)	—
Kapronowy	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	-1,5	205,3	0,9220	1,4144
Enantowy	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	-10,5	223	0,9184	1,4216
Kaprylowy	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	16,2	237,5	0,9100	1,4275
Pelargonowy	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	12,5	253	0,9057	1,4306
Kaprynowy	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	31,5	263,4	0,8858 (w 40°)	1,4286 (w 40°)
Undecylowy	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -COOH	30,5	280	0,8907 (w 30°)	—
Laurynowy	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	44,3	225 (100 mmHg)	0,8740 (w 42°)	1,4267 (w 60°)

Dodekanokarboksylowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	42,5	236 (100 mmHg)	—	1,4249 (w 70°)
Mirystynowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	53,7	250,5 (100 mmHg)	0,8533 (w 70°)	1,4273 (w 70°)
Tetradekanokarboksylowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$	52,1	257 (100 mmHg)	—	1,4287 (w 70°)
Palmitynowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	62,6	271,5 (100 mmHg)	0,849 (w 70°)	1,4303 (w 70°)
Margarynowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$	60,8	277 (100 mmHg)	0,848 (w 70°)	1,4320 (w 70°)
Stearynowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	69,4	287 (100 mmHg)	0,848 (w 70°)	1,4332 (w 70°)
Oktadekano- karboksylowy-1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{COOH}$	69	297 (100 mmHg)	—	—
Arachidowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	75,4	—	—	—
Eikozanokarboksylowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19}-\text{COOH}$	74	—	—	—
Behenowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	80	—	—	—
Dokozanokarboksylowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{21}-\text{COOH}$	79	—	—	—
Lignocerynowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	84	—	—	—
Tetrakozanokarboksylowy-1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{23}-\text{COOH}$	83,5	—	—	—
Cerotynowy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{COOH}$	88	—	—	—
Melisynewy	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{25}-\text{COOH}$	91	—	—	—

cząsteczek np. kwasu octowego na dimer cykliczny towarzyszy powstanie dwóch takich wiązań z wydzielaniem się około 14 kcal/mol. Odległości między atomami tlenu i atomem wodoru wynoszą



Stąd można wyciągnąć wniosek, że wodór związany jest w głównej mierze z jednym atomem tlenu.

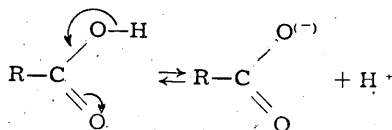
W analogiczny sposób zachodzi asocjacja cząsteczek innych związków zawierających grupę hydroksylową.

Własności chemiczne

1. **Własności kwasowe.** Atom wodoru grupy hydroksylowej (tj. związany z tlenem) już w alkoholach może być podstawiony przez aktywne metale takie, jak sód lub potas. Jednakże własności kwasowe grupy hydroksylowej w alkoholach są zbyt słabe i alkohole dają się rozłożyć wodą na alkohol i wodorotlenek alkaliczny. Alkohole są tak słabymi kwasami, że nawet wobec najczulszych wskaźników nie wykazują reakcji kwaśnej.

W grupie karboksylowej własności kwasowe wodoru znacznie wzrastają i grupa karboksylowa nadaje substancji silne własności kwasowe (kwasy jednokarboksylowe mają zazwyczaj stałą dysocjacji rzędu 10^{-4} — 10^{-5}).

Na taki stan rzeczy wpływają dwa czynniki. Z jednej strony zagęszczenie elektronów przesuwają się w kierunku elektroujemnego podstawnika, wykazującego duże powinowactwo elektronowe, jakim jest tlen grupy karboksylowej. Tym samym słabnie wiązanie między wodorem i tlenem w grupie hydroksylowej i łatwo może zajść oderwanie wodoru w postaci protonu. Równowaga dysocjacji przesuwają się więc w prawo. Kierunek przesunięcia elektronów można wyrazić zakrzywionymi strzałkami



W alkoholach alifatycznych nie ma elektroujemnego podstawnika, podobnego do tlenu grupy karboksylowej, i alkohole, chociaż wykazują zdolność do podstawiania wodoru grupy hydroksylowej metalem, są jednak słabszymi kwasami niż woda (dla alkoholi stała dysocjacji jest mniejsza od 10^{-14}).

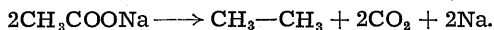
W ten sposób, na przykładzie kwasów, widoczny jest wpływ atomu tlenu na atom wodoru nie związany z nim bezpośrednio, lecz za pośrednictwem atomu węgla.

Jednakże z drugiej strony na kwasowość grupy karboksylowej wywierają wpływ również związane z nią rodniki. Stałe dysocjacji elektrolitycznej, które są miernikiem mocy kwasów, wynoszą dla pierwszych członów szeregu kwasów tłuszczowych:

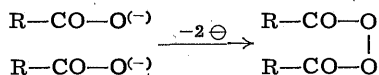
	$K \cdot 10^4$		$K \cdot 10^4$
Kwas mrówkowy	2,140	Kwas n-masłowy	0,152
„ octowy	0,176	„ walerianowy	0,150
„ propionowy	0,134	„ kapronowy	0,138

Dane te wskazują, że wszystkie kwasy tłuszczowe są kwasami dość słabymi, z wyjątkiem kwasu mrówkowego, który jest kwasem średniej mocy. Sole kwasów tłuszczowych z metalami alkalicznymi są w roztworach wodnych silnie zhydrolizowane i wykazują odczyn alkaliczny.

2. Elektroliza kwasów tłuszczowych i ich soli. Kwasy i ich sole w roztworach wodnych dysocjują na kationy wodoru lub metalu oraz aniony reszt kwasów tłuszczowych $R-COO^{(-)}$. Te ostatnie tracąc ładunek na anodzie mogą się rozpadać na CO_2 i wolny rodnik R. Następnie, dzięki połączeniu się dwóch wolnych rodników, tworzą się zazwyczaj węglowodory szeregu parafinowego $R-R$ (Kolbe), np. (str. 159).

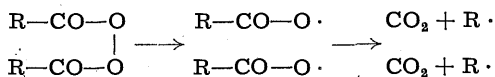


Prace Fichtera wykazały, że podczas elektrolizy soli kwasów organicznych na anodzie tworzą się przejściowo nadtlénki kwasów (str. 280).



które można wykryć zachowując odpowiednie warunki.

Nadtlenki te rozpadają się na wolne rodniki kwasowe, które z kolei rozpadają się dalej na CO_2 i wolne rodniki alifatyczne:

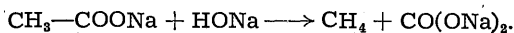


W przypadku dostatecznie dużej gęstości prądu powstające na anodzie wolne rodniki alifatyczne dimeryzują na węglowodory nasycone $R-R$, przy małych zaś gęstościach prądu stabilizują się tworząc, obok innych produktów, węglowodory $R-H$ i węglowodory nienasycone. Jednakże schemat ten nie wyjaśnia wszystkich osobliwości elektrolizy soli kwasów tłuszczowych. Mianowicie, jeżeli w czasie elektrolizy na anodzie wydzielą się tlen (np. przy dodaniu do roztworu siarczanu sodowego), wówczas alkile utleniają się na odpowiednie alkohole



3. Powstawanie węglowodorów nasyconych podczas stapiania soli z alkaliarni. Przez stopienie soli metalu alkalicznego z wodorotlenkiem alkalicznym otrzymuje się

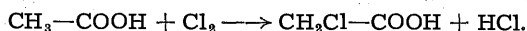
węglowódor nasycony o mniejszej liczbie atomów węgla w cząsteczce (str. 159)



4. Powstawanie aldehydów i ketonów. Przez ogrzewanie soli wapniowych kwasów tłuszczowych otrzymuje się ketony, a z mieszanin soli zawierających mrówczan wapniowy powstają aldehydy (str. 226 i nast.).

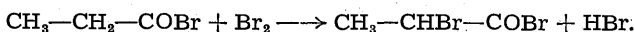
W ten sam sposób powstają aldehydy i ketony podczas przepuszczania kwasu tłuszczowego lub mieszaniny kwasów nad niektórymi tlenkami metali (str. 226).

5. Działanie chlorowców. Na skutek działania chlorowców na kwasy zachodzi podstawienie wodoru w alkaliach przez chlorowiec i otrzymuje się chlorowcokwasy, np.



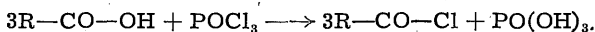
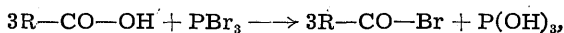
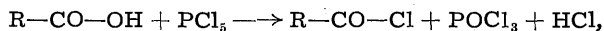
Otrzymany kwas jednochloropodstawiony reaguje dalej z chlorem, aż do powstania kwasu $\text{CCl}_3\text{—COOH}$.

Bardzo często działa się chlorowcem nie na kwas, lecz na halogenek lub bezwodnik kwasowy (sposób Zielińskiego—Volharda), np.

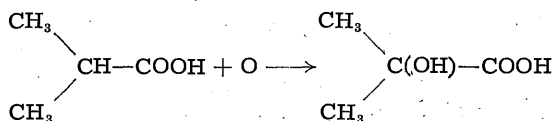


W reakcji tej łatwo ulegają wymianie na chlorowiec tylko te atomy wodoru, które związane są z atomem węgla sąsiadującym z grupą karboksylową.

6. Działanie chlorowcowych związków fosforu. Podczas działania chlorowcowych związków fosforu na kwasy następuje wymiana grupy hydroksylowej na chlorowiec i otrzymuje się halogenki kwasowe. Podobnie jak w przypadku podstawiania chlorowcem grupy hydroksylowej w alkoholach, można działać na kwasy pięciochlorowcowymi lub trójchlorowcowymi związkami fosforu oraz związkami typu tlenochlororku fosforu:

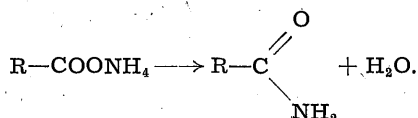


7. Działanie środków utleniających. Kwasy z trudem ulegają utlenieniu. W reakcjach utleniania następuje rozerwanie cząsteczki kwasu. W stosunkowo rzadkich przypadkach, kiedy w cząsteczce znajduje się trzeciorzędowy atom węgla, tj. grupa CH , otrzymuje się *hydroksykwas*y o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce

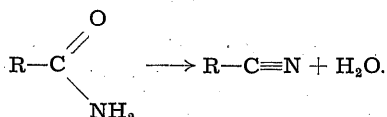


8. **R e d u k c j a.** Przez redukcję kwasów można otrzymać odpowiedni aldehyd, a następnie alkohol pierwszorzędowy (str. 191 i 226). Przez bardzo energiczną redukcję można grupę karboksylową przeprowadzić w grupę metylową i ostatecznym produktem reakcji będzie węglowodór nasycony o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce (por. str. 157).

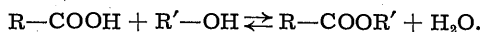
9. **P o w s t a w a n i e a m i d ó w i n i t r y l ó w.** Podczas ogrzewania soli amonowych kwasów tłuszczowych wydziela się cząsteczka wody i powstaje amid



Podczas dalszego ogrzewania w obecności środków odciągających wodę, np. bezwodnika kwasu fosforowego, wydziela się druga cząsteczka wody i powstaje nityryl kwasu (cyjanek)



10. **P o w s t a w a n i e e s t r ó w.** Podczas działania kwasów na alkohole powstają estry kwasów tłuszczowych (por. str. 198), np.

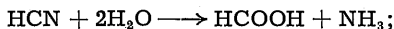


Kwas mrówkowy HCOOH został odkryty jeszcze w XVII stuleciu w wydzielinach mrówek. Występuje on również w pokrzywie.

Kwas mrówkowy można otrzymać najrozmaitszymi sposobami (analogicznymi do opisanych poprzednio sposobów ogólnych) z różnych najprostszych związków węgla. A więc otrzymuje się go np.: z chloroformu przez działanie rozcieńczonych alkaliów



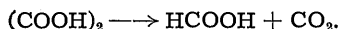
przez hydrolizę kwasu cyjanowodorowego, który jest nityrylem kwasu mrówkowego



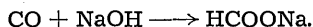
przez działanie dwutlenku węgla na wodorek potasowy



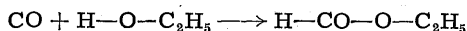
przez ogrzewanie kwasu szczawiowego w obecności gliceryny



Obecnie jedyną techniczną metodą otrzymywania kwasu mrówkowego jest przepuszczanie tlenku węgla przez ogrzany wodorotlenek sodowy:



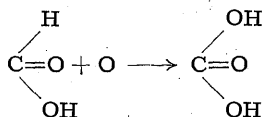
Przepuszczając tlenek węgla przez ogrzane alkoholany otrzymuje się estry kwasu mrówkowego według następującego równania:



Kwas mrówkowy w postaci roztworu wodnego można otrzymać z mrówczanów przez destylację z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Kwasu bezwodnego nie można otrzymać przez destylację roztworów wodnych, ponieważ kwas mrówkowy tworzy z wodą mieszaninę azeotropową o zawartości 77,5% kwasu, wrzącą w temp. 107°. Kwas bezwodny można otrzymać albo przez rozkład siarkowodorem mrówczanu ołowiawego, albo przez odwodnienie kwasu uwodnionego bezwodnym kwasem szczawiowym.

Bezwodny kwas mrówkowy jest cieczą o bardzo ostrym zapachu.

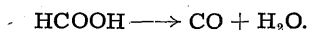
Kwas mrówkowy tym się różni od wszystkich pozostałych kwasów tłuszczowych, że węgiel grupy karboksylowej jest związany nie z rodnikiem, lecz z atomem wodoru. Dlatego też kwas mrówkowy można również rozpatrywać jako aldehyd, w którym grupa CHO połączona jest z grupą hydroksylową. Kwas mrówkowy może się utleniać w podobny sposób jak aldehydy, tworząc kwas węglowy.



czyli że kwas mrówkowy jest jakby aldehydem odpowiadającym kwasowi węglowemu.

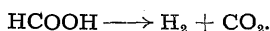
Kwas mrówkowy, podobnie jak aldehydy, jest silnym reduktorem. Na gorąco może on redukować sole rtęciowe do soli rtęciawych, a nawet do rtęci metalicznej, oraz tlenek srebrowy — do srebra metalicznego, wskutek czego mrówczan srebrowy łatwo rozkłada się z wydzielaniem srebra.

Ogrzewany ze stężonym kwasem siarkowym kwas mrówkowy rozkłada się na tlenek węgla i wodę

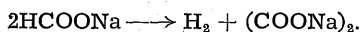


Reakcja ta może być wykorzystana do otrzymywania czystego tlenku węgla.

W obecności sproszkowanego irydu lub rodu kwas mrówkowy rozkłada się na wodór i dwutlenek węgla



Podczas szybkiego ogrzewania mrówczanu sodowego do 400° następuje wydzielanie wodoru i tworzy się szczawian sodowy



Kwas mrówkowy znajduje dość szerokie zastosowanie jako środek redukujący oraz używany jest przy barwieniu tkanin. 1,25%-owy roztwór

wodny kwasu mrówkowego używany jest w medycynie (spirytus mrówkowy lub *spiritus formicarum*).

Kwas octowy CH_3COOH znany jest od czasów starożytnych w postaci octu. W stanie stężonym otrzymał go S t a h l (1700), a skład jego ustalił Berzelius (1814). Kwas octowy jest najbardziej typowym przedstawicielem kwasów tłuszczowych.

Kwas octowy można otrzymać różnymi ogólnymi metodami otrzymywania kwasów tłuszczowych. Powstaje on również podczas utleniania wielu substancji organicznych. Poza tym kwas octowy bardzo często spotyka się w wydzielinach zwierząt (w moczu, żółci, ekskrementach) oraz w roślinach (w częściach zielonych), częściowo w stanie wolnym, a częściowo w postaci soli i estrów. Bardzo często kwas octowy powstaje w procesach gnicia i fermentacji (w kwaśnym mleku, serze, zjełczałym maśle i in.).

Istnieją trzy metody przemysłowe otrzymywania kwasu octowego: 1) sucha destylacja drewna, 2) fermentacja octowa roztworów alkoholowych, 3) utlenienie aldehydu octowego.

1. Do wodnej warstwy destylatu, zawierającej kwas octowy otrzymany przez destylację drewna (str. 21 i 202), dodaje się wapna i otrzymuje się tzw. *szare wapno*, składające się w głównej mierze z octanu wapniowego, i po dodaniu równoważnej ilości stężonego kwasu siarkowego otrzymuje się przez destylację stężony roztwór kwasu octowego lub tzw. *ocet drzewny*.

2. Fermentacja octowa cieczy zawierających alkohol znana jest od dawnych czasów. Jeżeli pozostawi się na powietrzu jakąś ciecz alkoholową (np. słabe wino lub piwo), wówczas ciecz ta kwaśnieje, tj. zamienia się w *ocet*. Zachodzi to dlatego, że w powietrzu znajdują się zawsze zarodki bakterii *Mycoderma aceti*, zwane również „grzybkiem octowym“, które przedostają się do cieczy i rozmnażają. Pod wpływem tych bakterii następuje utlenienie alkoholu etylowego na kwas octowy

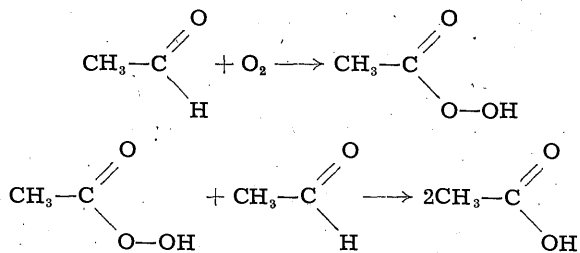


Proces fermentacji octowej wywołany jest działaniem specjalnego enzymu zwanego *alkoholooksydazą*; towarzyszy mu wydzielanie się ciepła.

W celu sporządzenia octu, używanego jako przyprawa oraz do konserwowania produktów spożywczych (marynowanie), wykorzystuje się często bezpośrednio produkty fermentacji wina, piwa, soków owocowych itd. Przez destylację frakcjonowaną otrzymuje się ze sfermentowanej cieczy kwas octowy o stężeniu 70—80%, sprzedawany pod nazwą *esencji octowej*.

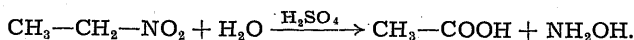
3. Znaczne ilości kwasu octowego produkuje się z aldehydu octowego otrzymywanego z acetylenu według metody Kuczerowa (str. 227 i 345), przez utlenienie aldehydu tlenem powietrza w obecności manganu jako katalizatora.

W reakcji tej powstaje kwas octowy jako produkt pośredni (str. 280):



Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie. Na przykład w USA w 1944 r. na ogólną produkcję 132 tys. ton kwasu octowego jedynie 16—17 tys. ton otrzymano z surowca drzewnego.

Kwas octowy można również otrzymać działając stężonym kwasem siarkowym na nitroetan



Bezwodny kwas octowy, zwany również *kwasem octowym lodowatym* (krzepnie w temp. 17°), uzyskuje się przez destylację octanu sodowego z kwasem siarkowym. Można go również otrzymać przez destylację azeotropową rozcieńczonego kwasu octowego z toluenem.

Kwas octowy lodowaty jest doskonałym rozpuszczalnikiem dla wielu substancji organicznych.

Podczas mieszania lodowatego kwasu octowego z wodą gęstość roztworu początkowo rośnie, a następnie maleje: 43%-owy kwas octowy ma taką samą gęstość, jak kwas bezwodny. Maksymalna gęstość, równa 1,075, odpowiada monohydratowi $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Oznaczanie prężności par kwasu octowego wskazuje, że w niskich temperaturach, do temperatury przewyższającej nieco temperaturę wrzenia, para składa się z cząsteczek podwójnych $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ i pojedynczych CH_3COOH . Ze wzrostem temperatury liczba cząsteczek podwójnych maleje (dysocjacja), lecz dopiero powyżej 250° prężność par kwasu octowego odpowiada składowi $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego metodą krioskopową w pewnych rozpuszczalnikach, jak np. w benzenie, daje również podwojony wzór cząsteczki $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$.

Kwas octowy jest nadzwyczaj odporny na działanie środków utleniających, nawet tak silnych, jak kwas chromowy lub nadmanganian potasowy.

Sole kwasu octowego. Sole obojętne kwasu octowego są łatwo rozpuszczalne w wodzie (stosunkowo trudno rozpuszczalna jest sól srebrowa).

Octan sodowy CH_3COONa krystalizuje z trzema cząsteczkami wody. Jest on bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie i łatwo daje roztwory

przesycone. Z alkoholowych roztworów octanów alkalicznych dwutlenek węgla wytrąca węglany wypierając kwas octowy.

Octan żelazowy $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$, podobnie jak inne obojętne sole żelazowe innych kwasów tłuszczowych, daje roztwory barwy ciemnoczerwonej. Z wodnych roztworów octanu żelazowego oraz octanu glinowego wytrącają się podczas gotowania bezpostaciowe, kłaczkowate osady soli zasadowych. Reakcję tę stosuje się w analizie do oddzielenia glinu i żelaza od pozostałych metali III grupy oraz w technice barwienia do tzw. *zaprawiania tkanin* (osadzanie tlenków metali na włóknach).

Obojętny octan ołowiawy $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nazywany **cukrem ołowianym**, rozpuszcza się w wodzie; ma smak słodki i jest trujący.

Zasadowy octan ołowiawy $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, zwany octanem ołowianym, stosuje się w medycynie oraz do produkcji bieli ołowianej.

Obojętny octan miedziowy $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ma postać błękitnozielonych kryształów rozpuszczalnych w wodzie. Mieszanina zasadowych soli miedzi powstająca na skutek działania tlenu powietrza na miedź zwilżoną kwasem octowym nazywa się zielenią miedzianą lub grynspanem. Związek octanu miedziowego z arsenianem miedziowym nazywa się zielenią paryską i stosuje się jako środek do walki ze szkodnikami roślin.

Kwas masłowy (normalny) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ występuje w maśle w postaci estru glicerynowego. W zjełczałym maśle kwas ten znajduje się w stanie wolnym. Obecnie kwas masłowy otrzymuje się w dużych ilościach za pomocą fermentacji „masłowej“ cukrów, gliceryny i in. Powstawanie kwasu masłowego może zachodzić pod wpływem wielu mikroorganizmów należących do grzybków pleśniowych i bakterii (*Bacillus butyricus*, *Clostridium*, *Granulobacter* i in.).

Kwas laurynowy (normalny) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ w postaci glicerydu jest głównym składnikiem oleju laurowego. Występuje w znacznych ilościach w innych tłuszczach, np. w oleju kokosowym.

Kwas mirystynowy (normalny) $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ znajduje się w niewielkich ilościach w postaci glicerydu w wielu tłuszczach, w tej liczbie i w maśle. Gliceryd kwasu mirystynowego zawarty jest w dużych ilościach w oleju gałki muskatulowej.

Kwas palmitynowy $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ i **kwas stearynowy** $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ są najważniejszymi spośród wyższych kwasów tłuszczowych. Kwasy te w postaci estrów glicerynowych, wraz z glicerydami *kwasu oleinowego*, są główną częścią składową tłuszczów roślinnych i zwierzęcych; otrzymuje się je przez zmydlanie tłuszczów. Mieszaninę kwasu palmitynowego i stearynowego (stałych) oraz kwasu oleinowego (ciekłego), otrzymaną po zmydleniu łoju, odciska się na prasach, przez co oddziela się mieszaninę kwasów stałych, zwaną *stearyną*.

W skład niektórych olejów roślinnych, jak np. oleju palmowego („kopa”) lub „japońskiego wosku roślinnego“, wchodzi prawie wyłącznie gliceryd kwasu palmitynowego. Dlatego też z tłuszczów tych najłatwiej można wydobyć *kwas palmitynowy* w stanie czystym. Kwas palmitynowy w postaci estru cetylowego jest główną częścią składową *olbrotu* (wosk), zaś w postaci estru mirycylowego jest jedną z głównych części składowych wosku pszczelego.

Kwas stearynowy można najłatwiej otrzymać w stanie czystym ze stearyny handlowej. Jeżeli do gorącego alkoholowego roztworu stearyny dodawać niewielkimi porcjami alkoholowy roztwór octanu magnezowego, to pierwsze porcje strącających się soli magnezowych składają się prawie wyłącznie z soli kwasu stearynowego (metoda frakcjonowanego strącania). Kwas stearynowy można również otrzymać przez uwodornienie kwasu oleinowego.

Obydwa kwasy mają łańcuch węglowy prosty. Udowodniono to w sposób następujący. Za pomocą suchej destylacji soli barowych kwasu stearynowego i octowego otrzymano keton $C_{17}H_{35}COCH_3$. Przez utlenienie tego ketonu otrzymuje się kwas octowy i kwas margarynowy $C_{16}H_{33}COOH$. W ten sam sposób kwas margarynowy został przeprowadzony w kwas palmitynowy, zawierający jeden atom węgla mniej niż kwas margarynowy. W ten sposób udało się dojść do kwasu kaprynowego $C_8H_{16}COOH$, dla którego budowa łańcucha prostego została udowodniona bezpośrednią syntezą.

Olej z rzepaku i orzecha ziemnego (*Arachis hypogaea*) zawiera dużą ilość glicerydu kwasu behenowego $C_{21}H_{43}COOH$. W oleju orzecha ziemnego (oleju arachidowym) znajdują się również glicerydy innych wyższych kwasów, od $C_{20}H_{41}COOH$ do $C_{25}H_{51}COOH$, lecz jak się zdaje, nie ma w nim glicerydu kwasu ejkozanowego $C_{19}H_{39}OOH$, zwanego również kwasem arachidowym (ponieważ długo był uważany za główną część składową oleju arachidowego).

Kwas cerotynowy $C_{25}H_{51}COOH$ i **kwas melisowy** $C_{29}H_{59}COOH$ znajdują się w wosku pszczelim. Pierwszy z nich występuje w stanie wolnym w wosku pszczelim oraz w postaci estru alkoholu cerylowego w niektórych innych substancjach woskowatych, jak np. w „wosku chińskim“ (z mszyc *Coccus ceriferus*).

Kwas montanowy. Nazwę taką nosi kwas otrzymywany przez zmydlanie substancji woskowatej wydzielanej z rozmaitych gatunków węgla kamiennego przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi. Kwasowi temu (temp. topn. 84°) przypisuje się wzór $C_{27}H_{55}COOH$.

W wosku montana znajdują się prawdopodobnie i inne wyższe kwasy.

Znaczne ilości kwasów tłuszczowych otrzymuje się obecnie przez utlenienie parafiny tlenem powietrza (str. 166).

MYDŁA

Wyższe kwasy tłuszczowe są całkowicie nierozpuszczalne w wodzie i dlatego nie mają ani kwaśnego, ani w ogóle żadnego smaku. Natomiast w roztworze alkoholowym można je zmiareczkować wodorotlenkiem alkalicznym, dają bowiem wyraźną zmianę zabarwienia z lakmusem, fenoltaleiną i innymi wskaźnikami. Kwasy te łatwo rozpuszczają się w wodnych roztworach wodorotlenków lub węglanów alkalicznych (wypierając kwas węglowy) i tworzą sole.

Sole wyższych kwasów tłuszczowych nazywają się *mydłami*. Mydła mają bardzo duże zastosowanie praktyczne nie tylko do mycia i prania, lecz również w przemyśle (pranie wełny, wykańczanie tkanin itp.). Do tych celów używa się przeważnie mydeł sodowych, czyli mydeł tzw. twardej. W medycynie używane jest maziste mydło potasowe („szare mydło“) jako środek antyseptyczny. W przemyśle znajdują również zastosowanie maziste mydła sodowe kwasu oleinowego.

Roztwory mydła odznaczają się bardzo swoistymi własnościami fizykochemicznymi. Roztwory rozcieńczone, szczególnie roztwory alkoholowe, wykazują wszystkie własności fizykochemiczne roztworów prawdziwych, czyli cząsteczkowych. Natomiast stężone roztwory wodne wykazują wszystkie własności układów koloidowych, a w tej liczbie zdolność do koagulacji lub „wysalania“ na skutek dodania elektrolitów, jak np. soli kuchennej.

Zwykle mydła handlowe stanowią układy koloidowe zawierające dużą ilość wody, a często również i dodatki innych soli mineralnych i organicznych.

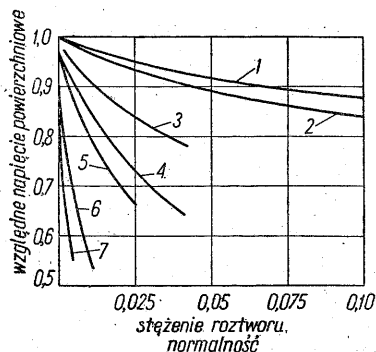
Czyste mydła mogą łatwo wydzielać się z roztworów w postaci krystalicznej.

Wśród mydeł stosowanych w praktyce najmniejszą ilość domieszek zawiera tzw. mydło rdzeniowe, otrzymywane przez „wysolenie“ z roztworu powstałego po zmydleniu tłuszczów i gotowaniu aż do otrzymania jednorodnej gęstej masy, twardniejącej po schłodzeniu.

Mydła „klejowe“ sporządza się w ten sposób, że roztwór mydła wraz z wszystkimi domieszkami pozostawia się do ostygnięcia na stałą galaretowatą masę. Dla celów technicznych do masy tej dodaje się bardzo często rozmaitych substancji jako wypełniaczy (np. glinę, szkło wodne i in.).

Działanie myjące mydeł jest skomplikowanym procesem chemicznym, którego wyczerpujące wyjaśnienie natrafia na znaczne trudności. W każdym bądź razie niesłuszny jest głoszony czasami pogląd, że działanie myjące mydeł związane jest z hydrolizą ich roztworów wodnych, której towarzyszy powstawanie roztworów alkalicznych.

Działanie myjące roztworów mydła polega na emulgowaniu tłuszczów i olejów i tworzeniu zawiesiny z drobnymi, stałymi cząstkami brudu. Działanie myjące roztworów mydła będzie więc tym silniejsze, im większa jest trwałość powstałej emulsji i zawiesiny. Trwałość emulsji zależy w głównej mierze od wielkości napięcia powierzchniowego na granicy oleju i wodnego roztworu mydła.



Rys. 17. Napięcie powierzchniowe na granicy między olejem a roztworami soli kwasów tłuszczowych:

- 1 — kwas octowy, 2 kwas masłowy, 3 — kwas kaprylowy, 4 — kwas pelargonowy, 5 — kwas kaproinowy, 6 — kwas laurynowy, 7 — kwas mirystynowy

Wszystkie substancje absorbowane na powierzchni rozdziału dwóch cieczy obniżają napięcie powierzchniowe i przyczyniają się do stabilizacji emulsji (i zawiesiny).

Rysunek 17 wskazuje, jak zmienia się względne napięcie powierzchniowe (za jednostkę przyjęto napięcie powierzchniowe wody) na granicy między olejem i wodnymi roztworami soli sodowych kilku kwasów tłuszczowych. Doświadczenie wskazuje, że trwałe emulsje tłuszczów z wodnymi roztworami kwasów jednokarboksylowych tworzą się począwszy od kwasu laurynowego. Jest on pierwszym kwasem tłuszczowym, którego sól sodowa wykazuje dobre działanie myjące.

Działanie myjące zależy również od stężenia roztworów mydła i osiąga zazwyczaj maksimum przy określonym stężeniu (np. dla oleinianu sodowego przy stężeniu 0,4%). Zależy ono również od alkaliczności środowiska (najlepsze rezultaty uzyskuje się zazwyczaj przy $\text{pH} = 9-11$) i od temperatury. Dla większości mydeł bardziej sprzyjająca jest niska temperatura. Być może, że związane to jest ze zmianą charakteru roztworów mydła. W niskich temperaturach tworzą się układy koloidowe, przechodzące w wysokich temperaturach w roztwory prawdziwe (znikanie opalescencji podczas ogrzewania).

POCHODNE JEDNOKARBOKSYLOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Nazwa *pochodne kwasów* obejmuje wszystkie klasy związków organicznych, które można otrzymać z kwasów organicznych na skutek zmian w grupie karboksylowej. W węższym pojęciu pod nazwą pochodnych kwasów rozumie się jedynie te substancje, które otrzymuje się z kwasów w wyniku zmian w grupie OH wchodzącej w skład grupy karboksylowej.

Rodnikiem kwasowym nazywa się reszta cząsteczki kwasu bez grupy OH. Podobnie jak jednowartościowym resztom węglowodorów tłuszczowych nadano ogólną nazwę alkilów, jednowartościowe rodniki kwasowe nazwano *acyłami*. W szczególności rodnik kwasu mrówkowego HCO nazywa się *formylem* (od *acidum formicum*), rodnik kwasu octowego

CH_3CO — *acetylem* (od *acidum aceticum*), rodnik kwasu propionowego
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}$ — *propionylem* itd*.

Do pochodnych kwasów w węższym pojęciu zalicza się:

1. Sole, powstałe z wyniku podstawienia wodoru grupy karboksylowej metalem.

2. Halogenki kwasów (fluorki kwasów, chlorki kwasów, bromki kwasów, jodki kwasów) — substancje powstające z kwasów przez zamianę grupy hydroksylowej na chlorowiec, np. $\text{CH}_3\text{CO—Cl}$.

3. Bezwodniki kwasów RCO—O—OCR , w których dwie grupy OH są podstawione atomem tlenu.

4. Nadtlenki kwasów RCO—O—O—OCR i nadkwas organiczne RCO—O—OH , w których grupy OH są podstawione resztami nadtlenu wodoru.

5. Estrы, które można rozpatrywać jako kwasy, w których wodór grupy karboksylowej podstawiony jest rodnikiem węglowodorowym (w szczególności alkilem). Ogólny wzór estrów ma postać R—CO—OR' . Można je również rozpatrywać jako produkty podstawienia grupy OH grupą *alkoksyłową* R'O (*metoksyl* CH_3O , *etoksyl* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ itd.).

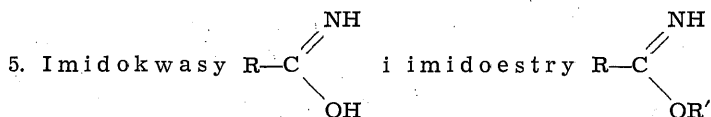
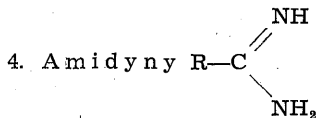
6. Amidy, powstałe przez podstawienie kwasowej grupy OH grupą NH_2 , a mianowicie R—CO—NH_2 .

7. Hydrazydy RCO—NH—NH_2 i azydki, czyli azoimidy RCO—N_3 .

8. Tio kwasy, powstałe przez podstawienie grupy OH resztą siarkowodoru SH, a mianowicie RCO—SH .

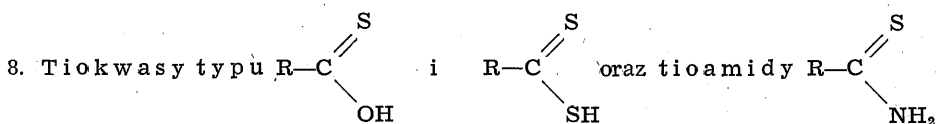
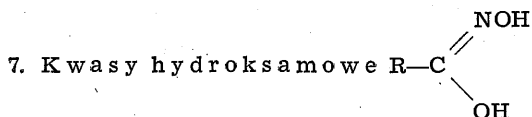
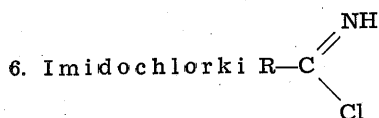
Do najważniejszych pochodnych kwasów w szerszym pojęciu należą:

1. Ortoestry R—C(OR')_3
2. Chloroamidy $\text{R—CCl}_2\text{—NH}_2$
3. Nitryle lub cyjanki R—CN



* Nazwy potoczne rodników kwasowych (acylów) wyprowadza się od nazwy łacińskiej kwasu przez zamianę końcówki *-icum*, *-inicum*, *-onicum* na *-oil*, np. *kaproil*, *enantoil*. Cztery pierwsze o nazwach tradycyjnych stanowią wyjątek.

Według słownictwa systematycznego rodnik HCO nazywa się wodorokarbonylem, CH_3CO — metanokarbonylem (CH_3)₂CHCO — 2-metyloetanokarbonylem itd.



Trójwartościowe rodniki $\text{R}-\text{C}$ zawarte w tych związkach noszą nazwy kończące się na *-yliden* (metyliden HC , etyliden CH_3-C , propyliden $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}$ itd.).

Halogenki kwasów

Halogenki kwasów otrzymuje się zazwyczaj przez działanie chlorowców z związków fosforu (również i siarki) na kwasy (str. 268).

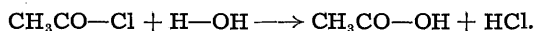
Słownictwo. Podobnie jak nazwy halogenków alkilów nazwy halogenków kwasów wyprowadza się od nazw odpowiednich rodników kwasowych (acylów) przez dodanie na początku słowa *chlerek*, *bromek*, *jodek* itd. Na przykład: $\text{CH}_3\text{CO}-\text{Cl}$ nazywa się chlorkiem acetylu, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}-\text{Cl}$ — chlorkiem palmitoilu itp.

Własności. Niższe halogenki kwasów są lotnymi cieczami o bardzo ostrym zapachu, działającymi drażniąco na błony śluzowe. Wyższe halogenki mogą być również ciałami stałymi.

Najbardziej charakterystyczne reakcje halogenków kwasów polegają na wymianie atomu chlorowca na inne atomy lub rodniki. Na ogół reakcje te są analogiczne do reakcji halogenków alkilów, z tą różnicą, że w reakcjach ze związkami zawierającymi metal lub ruchliwy wodór na ich miejsce wchodzi nie rodnik węglowodorowy (np. alkil), lecz rodnik kwasowy — acyl. Dlatego też reakcje takie noszą nazwę *acylowania*. W szczególności wprowadzenie acetylu nazywa się *acetylowaniem*.

Halogenki kwasów, w szczególności niższe, reagują w większości przypadków bardzo energicznie. Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego aktywność halogenków kwasowych maleje.

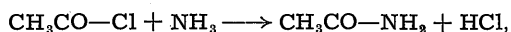
1. **Działanie wody.** Niższe chlorki kwasów reagują z wodą nadzwyczaj energicznie, tworząc odpowiedni kwas karboksylowy i chlorowódór



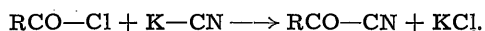
2. Działanie alkoholi. Przez reakcję halogenków kwasów z alkoholami otrzymuje się estry



3. Działanie amoniaku i amin. W reakcji halogenków kwasów z amoniakiem (lub z aminami pierwszo- i drugorzędowymi) otrzymuje się amidy (lub amidy podstawione), np.:



4. Działanie cyjanku potasowego. Podczas reakcji halogenków kwasów z cyjankiem potasowym zachodzi wymiana chlorowca na grupę cyjanową



Fluorek formylu HCOF , niskowrzącą ciecz (temp. wrz. -26°), udało się otrzymać przez działanie fluorku potasowego i chlorku benzoilu na bezwodny kwas mrówkowy (Niesmiejano w). Jednakże substancja ta jest nietrwała i przechowywana rozkłada się w ciągu kilku godzin na CO i HF .

Chlorek formylu HCOC l nie jest znany. Próby otrzymania go w stanie wolnym doprowadzają do powstania CO i HCl ; powstający chlorek formylu prawdopodobnie natychmiast się rozkłada. Jednakże jest możliwe, że w pewnych warunkach rozkład ten jest odwracalny i dlatego mieszanina $\text{CO} + \text{HCl}$ zachowuje się w niektórych syntezach (Gatterman), jak chlorek kwasu mrówkowego.

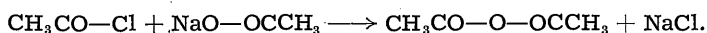
Chlorek acetylu CH_3COCl jest cieczą wrzącą w temp. 55° , o gęstości $d_4^{20} = 1,105$. W wodzie nie rozpuszcza się, natomiast szybko z nią reaguje. Bez chłodzenia reakcja ta może zachodzić burzliwie. Dymi na powietrzu na skutek reakcji z zawartą w nim wilgocią. Chlorek acetylu znajduje bardzo szerokie zastosowanie w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej jako środek do acetylowania.

Bromek acetylu CH_3COBr wrze w temp. 76° , gęstość $d_4^{16} = 1,663$.

Jodek acetylu CH_3COJ wrze w temp. 108° , gęstość $d_4^{17} = 1,98$. Łatwo ulega rozkładowi z wydzieleniem jodu.

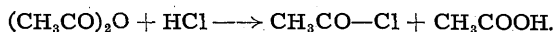
Bezwodniki kwasów

Bezwodniki kwasów najłatwiej można otrzymać przez działanie halogenków kwasów na bezwodne sole tych samych kwasów

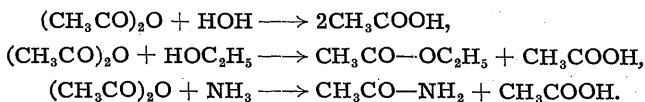


Bezwodniki niższych kwasów tłuszczowych są cieczami o ostrym zapachu, wrzącymi w temperaturze wyższej niż odpowiadające im halogenki.

W podwyższonej temperaturze bezwodniki mogą reagować z suchym chlorowodorem tworząc chlorek kwasowy i kwas



Znaczna część reakcji bezwodników przebiega zupełnie identycznie, jak reakcje chlorków kwasowych. W reakcjach tych zamiast chlorowodoru wydziela się kwas organiczny



Pierwsza z tych reakcji wyjaśnia nadaną tym substancjom nazwę bezwodników.

Widać z powyższego, że bezwodniki kwasów są środkami acylującymi, podobnie jak halogenki kwasów. Reakcje acylowania przebiegają z bezwodnikami znacznie mniej energicznie niż z chlorkami kwasów, co umożliwia wybranie środka acylującego w zależności od pożądanych warunków reakcji.

Bezwodnik octowy $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ wrze w temp. 140° , gęstość $d_4^{20} = 1,073$. Nie miesza się z wodą, lecz nieznacznie się w niej rozpuszcza. Rozpuszczony bezwodnik reaguje powoli z wodą na zimno, przechodząc w kwas octowy.

Bezwodnik octowy znajduje szerokie zastosowanie jako środek acylujący.

Bezwodnik kwasu mrówkowego nie jest znany.

Nadtlenki kwasów i nadkwas organiczne

Podczas reakcji chlorków lub bezwodników kwasów z nadtlenkiem wodoru lub nadtlenkami metali otrzymuje się nadtlenki kwasów, np.

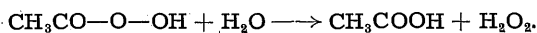


Nadtlenowe związki kwasów są silnymi środkami utleniającymi, podobnie jak nadtlenek wodoru.

Nadtlenek acetylu $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{OCCH}_3$ jest substancją krystaliczną o temp. topn. 30° . Wrze w temp. $63^\circ/21 \text{ mmHg}$. Przy silniejszym ogrzewaniu wybucha. Z wodą daje mieszaninę kwasu octowego i nad-octowego

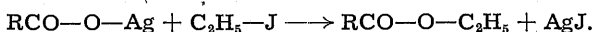


Kwas nad-octowy $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$ znany jest jedynie w roztworach i jest kwasem bardzo słabym; na skutek długotrwałego działania wodą daje kwas octowy i nadtlenek wodoru

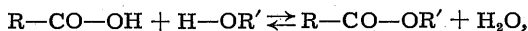


Estry kwasów karboksylowych

Estry można otrzymać działając chlorkami lub bezwodnikami kwasów na alkohole (str. 278 i 279). Poza tym można je otrzymać przez działanie halogenków alkilowych na sole kwasów organicznych (najczęściej sole srebrne lub sodowe)



Bardzo ważnym sposobem otrzymywania estrów jest reakcja estryfikacji (str. 198), tj. bezpośrednie działanie alkoholu na kwas. Jak już o tym była mowa, reakcja ta jest odwracalna. Reakcja odwrotna, dająca alkohol i kwas, nazywa się *reakcją hydrolizy*. Reakcje te,



przyspiesza katalitycznie jon wodoru.

Badania kinetyki reakcji estryfikacji, zapoczątkowane po raz pierwszy przez Berthelota (1862), są jednym z klasycznych przykładów badań fizykochemicznych, które wywarły silny wpływ na rozwój chemii fizycznej.

Ogólne równanie równowagi tej reakcji jest następujące:

$$(p - x)(q - x) = k x^2,$$

gdzie

p i q — stężenia molowe alkoholu i kwasu na początku reakcji,

x — stężenie molowe estru (a więc i wody) w momencie równowagi,

k — stała równowagi.

Jeżeli p , q i k są znane (oznaczone doświadczalnie), wówczas można obliczyć wielkość x . Dla najprostszych alkoholi pierwszorzędowych i niższych kwasów o rodnikach pierwszorzędowych k w przybliżeniu równe jest 0,25, skąd x wynosi $\frac{2}{3}$.

Zbadano również szczegółowo wpływ temperatury i katalizatorów na szybkość reakcji estryfikacji i hydrolizy.

Dzięki klasycznym badaniom N. Mienszutkina i B. Mienszutkina wyjaśniony został wpływ budowy alkoholi i kwasów na szybkość i warunki równowagi reakcji estryfikacji i hydrolizy (str. 199).

Zgodnie z równaniem równowagi reakcji estryfikacja kwasu może zajść prawie całkowicie, jeżeli weźmie się bardzo dużą ilość alkoholu w porównaniu z ilością kwasu. I odwrotnie, jeżeli weźmie się kwas w dużym nadmiarze, wówczas przereaguje prawie wszystkich alkohol. W praktyce wykorzystuje się to przy otrzymywaniu estrów, kiedy jedna z reagujących substancji jest szczególnie cenna.

Jako katalizatora dodaje się zazwyczaj kwasu siarkowego lub przepuszcza się przez mieszaninę alkoholu i kwasu pewną ilość gazowego chlorowodoru. W temperaturze podwyższonej reakcja estryfikacji przebiega bardzo szybko, nawet z niewielką ilością katalizatora.

Słownictwo. Słownictwo estrów kwasów organicznych nie różni się od słownictwa estrów kwasów mineralnych (str. 219). Ester $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ nazywa się więc estrem etylowym kwasu octowego lub octanem etylu,

$\text{HCO}-\text{OCH}_3$ nosi nazwę estru metylowego kwasu mrówkowego lub mrówczanu metylu itd.

Własności fizyczne. Estry kwasów tłuszczowych i alkoholi nasyconych są cieczami o przyjemnym owocowym zapachu. Jedynie najprostsze estry są nieco rozpuszczalne w wodzie. Estry alkoholu metylowego i etylowego mają niższą temperaturę wrzenia niż odpowiadające im kwasy.

Tablica 10

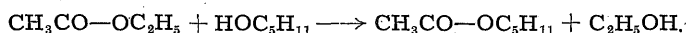
Estry

Nazwa kwasu	Estry metylowe			Estry etylowe		
	tempera- tura top- nienia °C	tempera- tura wrze- nia °C	gęstość d_4^{20}	tempera- tura top- nienia °C	tempera- tura wrze- nia °C	gęstość d_4^{20}
Mrówkowy	-99,0	31,8	0,975	-78,9	54,3	0,923
Octowy	-98,1	57,0	0,934	-83,4	77,2	0,901
Propionowy	-87,5	80,6	0,915	-73,9	99,1	0,888
Masłowy	—	102,7	0,898	-97,9	120,5	0,879
Izomasłowy	-84,6	91,8	0,891	-88,2	110,2	0,869
Walerianowy	-91,0	127,7	0,910	-91,2	145,5	0,877
Izowalerianowy	—	116,7	0,881	-99,3	134,7	0,866
Palmitynowy	29,5	196 (15 mmHg)	—	24,2	191 (10 mmHg)	—
Stearynowy	39,7—40,0	214—215 (15 mmHg)	—	34,7	199 (10 mmHg)	—

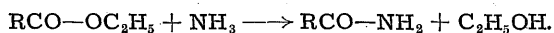
Własności chemiczne. Najważniejszą reakcją estrów jest reakcja hydrolizy, odwrotna do reakcji estryfikacji. Oprócz kwasów katalizatorami hydrolizy są również alkalia, przyspieszające hydrolizę w jeszcze większym stopniu niż kwasy. W tym przypadku reakcja jest nieodwracalna, ponieważ zachodzi zobojętnienie powstających kwasów. W świecie roślinnym bardzo rozpowszechnione są *enzymy* (tzw. esterazy), wykazujące zdolność katalitycznego rozszczepiania estrów. Jeden z takich enzymów — *rycymaza* — zawarty jest w nasionach rącznika.

Podobnie jak chlorki i bezwodniki kwasów, estry są środkami acylującymi, lecz jeszcze mniej energicznymi niż bezwodniki. Tak np. do reakcji acylowania można zaliczyć następujące reakcje, które zachodzą z wypieraniem alkoholu z estru:

1. Wtórna estryfikacja (przebiega w obecności śladów alkoholu)



2. Powstawanie amidów



Estry używane są do otrzymywania aldehydów, ketonów i alkoholi, w reakcji ze związkami metaloorganicznymi (str. 228), oraz do otrzymywania alkoholi pierwszorzędowych (str. 192), przez redukcję sodem w roztworze alkoholowym lub wodorkiem litowo-glinowym.

Występowanie w przyrodzie. Estry niższych i średnich kwasów tłuszczowych są składnikami naturalnych olejków wonnych. W olejku roślin z rodzaju barszcz (*Heracleum*) zawarty jest oktylowy ester kwasu kaprynowego, w owocach pasternaku — ester amyłowy kwasu masłowego, a w oleju fuzlowym wina gronowego — przeważnie ester izoamyłowy kwasu kaprynowego $C_9H_{19}COOC_5H_{11}$. Niektóre estry produkuje się na skalę przemysłową (sztuczne esencje owocowe), np.: octan amyłu (esencja gruszkowa), ester etylowy kwasu masłowego (esencja ananasowa) lub ester izoamyłowy kwasu izowalerianowego (esencja jabłkowa).

Ester etylowy kwasu octowego, czyli *octan etylu*, oraz ester izoamyłowy kwasu octowego, czyli *octan izoamyłu*, stosowane są w technice jako rozpuszczalniki oraz do innych celów. Octan etylu produkuje się przez estryfikację albo z aldehydu octowego przez reakcję Tischenki (str. 237).

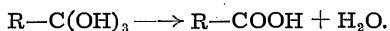
Stały ester cetylowy kwasu palmitynowego (temp. topn. $53,5^\circ$) jest głównym składnikiem olbrotu (str. 212).

Nierozpuszczalna w alkoholu część wosku pszczelego składa się głównie z estru mirycylowego kwasu palmitynowego $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$. W innych woskach, np. w „wosku chińskim“ występuje w dużych ilościach ester cerylowy kwasu cerotynowego.

Rozpuszczalna w alkoholu część wosku pszczelego składa się z mieszaniny węglowodorów (prawdopodobnie $C_{25}H_{52}$ i $C_{30}H_{60}$), wyższych alkoholi — cerylowego i mirycylowego — oraz z wolnego kwasu cerotynowego.

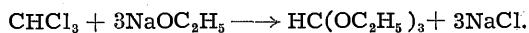
Ortoestry

Alkohole dwuwodorotlenowe typu $R-CH(OH)_2$ i $R_2C(OH)_2$ są nie trwałe i rozkładają się tworząc aldehydy i ketony. W podobny sposób rozkładają się alkohole trójwodorotlenowe typu $R-C(OH)_3$ tworząc kwasy

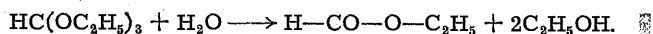


Jednakże niektóre pochodne takich alkoholi, np. związki typu $R-C(OR')_3$, są zupełnie trwałe. Związki te, zwane *ortoestrami*, można rozpatrywać jako pochodne uwodnionej formy kwasów i w tym znaczeniu są one pochodnymi kwasów.

Ester ortomrówkowy. Wśród ortoestrów szeregu alifatycznego największe znaczenie ma ester ortomrówkowy $HC(OC_2H_5)_3$, otrzymywany przez działanie chloroformu na alkoholowy roztwór alkoholu



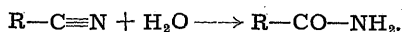
Jest to ciecz o przyjemnym zapachu, wrząca w temp. 145°. W obecności śladów kwasów mineralnych ortoester reaguje z wodą tworząc ester kwasu mrówkowego



Z estru ortomrówkowego można otrzymywać acetale aldehydów i ketonów (str. 235).

Amidy

Amidy można otrzymać przez ogrzewanie amonowych soli kwasów (str. 269) oraz przez działanie amoniaku na halogenki i bezwodniki kwasów lub estry (str. 279 i nast.). Poza tym amidy powstają przez przyłączenie cząsteczki wody do nityrłów



Własności fizyczne

Z wyjątkiem ciekłego amidu kwasu mrówkowego (formamidu), wszystkie pozostałe amidy są substancjami krystalicznymi. Czyste amidy są prawie bezwonne. Niższe amidy są rozpuszczalne w wodzie.

Tablica 11

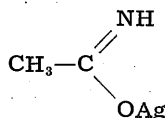
Amidy

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Formamid	$\text{H}-\text{CONH}_2$	2,5	210,5	1,1334	1,4472
Acetamid	$\text{CH}_3-\text{CONH}_2$	82	222	—	—
Propionamid	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CONH}_2$	79	213	—	—
n-Butyramid	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CONH}_2$	115	216	—	—
Dwuacetamid	$(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{NH}$	78,5	223	—	—

Własności chemiczne

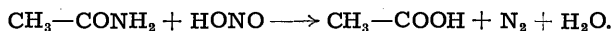
1. Otrzymywanie związków typu soli. Amidy są substancjami obojętnymi, ponieważ zasadowe własności amoniaku osłabione są przez podstawienie w nim atomu wodoru rodnikiem kwasowym. Dlatego w amidach, w odróżnieniu od amin, grupa NH_2 jedynie z trudem tworzy kation amoniowy. Jednakże z mocnymi kwasami amidy dają sole, np. $[\text{CH}_3\text{CONH}_3]\text{Cl}$, które pod wpływem wody łatwo się rozkładają. Ponadto wodór grupy NH_2 w amidach łatwiej ulega podstawieniu przez metale niż w amoniaku i aminach. Na przykład acetamid łatwo rozpuszcza tlenek rtęciowy tworząc związek $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$.

Możliwe jednak, że przy powstawaniu pochodnych metalicznych zachodzi izomerizacja amidu i otrzymany związek ma izomeryczną (tautomeryczną) budowę soli imidokwasu

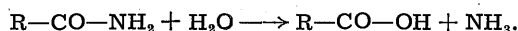


tj. że zachodzi analogia z solami kwasu cyjanowodorowego (str. 293).

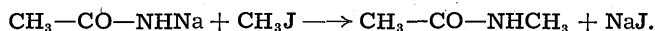
2. Działanie kwasu azotawego. Z kwasem azotawym amidy reagują w podobny sposób, jak aminy pierwszorzędowe, tworząc kwasy karboksylowe i wydzielając azot



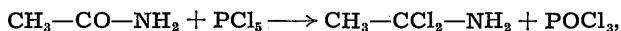
3. Hydroliza. Podczas gotowania z kwasami mineralnymi lub alkaliami amidy przyłączają wodę tworząc kwas karboksylowy i amoniak



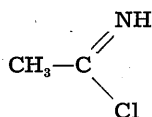
4. Działanie chlorowcoalkanów. Przez działanie chlorowcoalkanów na amidy lub ich pochodne metaliczne powstają amidy N-podstawione



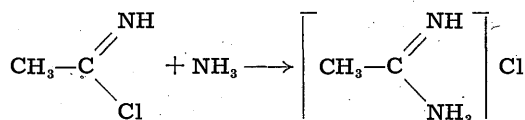
5. Działanie pięciochlorku fosforu. Na skutek działania na amidy pięciochlorku fosforu powstają *chloroamidy*



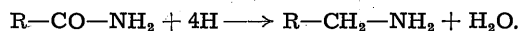
które łatwo rozpadają się na kwas solny i *imidochlorki*



Te ostatnie mogą dawać z amoniakiem sole *amidyn*



6. Przejście w aminy. Przez energiczną redukcję amidów można otrzymać aminy pierwszorzędowe o tej samej liczbie atomów węgla:

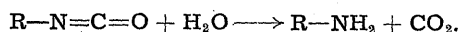


Dość często stosuje się reakcję Hofmanna, polegającą na działaniu na amidy bromem i ługiem (lub wapnem bielącym), co prowadzi do utraty przez amid jednego atomu węgla i powstania aminy. Zachodzi przy tym

podstawienie jednego atomu wodoru grupy amidowej przez atom chlorowca i powstaje związek $R-CO-NHBr$. Pod wpływem ługu ze związku tego wydziela się cząsteczka kwasu chlorowcowodorowego i zachodzi izo-

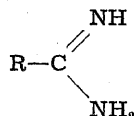
meryzacja reszty $R-CO-N$ na ester kwasu izocyjanowego $R-N=C=O$,

który przylącza wodę i tworzy aminę pierwszorzędową i dwutlenek węgla

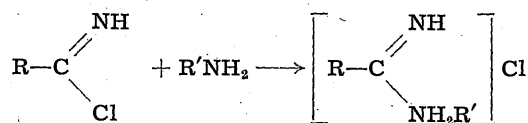


Amidyny

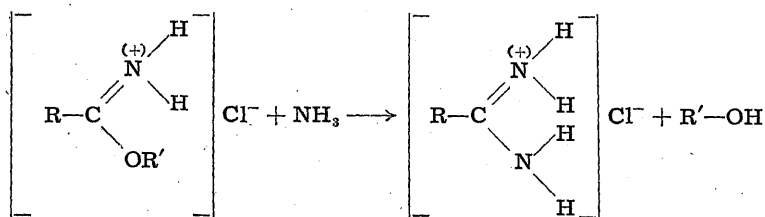
Przez podstawienie w amidach tlenu grupy karbonylowej przez grupę aminową powstają *amidoiminy*, czyli *amidyny*



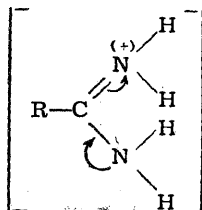
Można je łatwo otrzymać z pochodnych kwasów, zawierających grupę iminową, np. z imidochlorków (str. 285). Działając na imidochlorki amoniakiem lub aminami można otrzymać sole amidyn



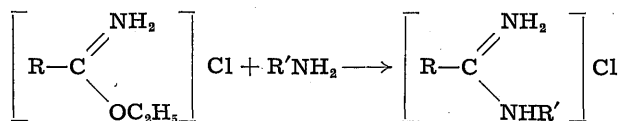
Amidyny otrzymuje się również z soli imidoestrów (str. 290). Sole te dają z amoniakiem sole amidyn



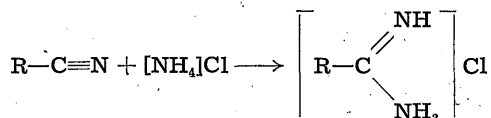
Równocześnie obydwa atomów azotu w kationie soli amidyny najlepiej można wyrazić następującym wzorem:



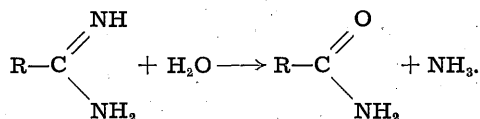
Jeżeli na sól imidoestru podziała się aminą zamiast amoniakiem, otrzymuje się sole amidyn podstawionych



Amidyny niepodstawione przy azocie powstają również przy ogrzewaniu nityrlów z chlorkiem amonowym

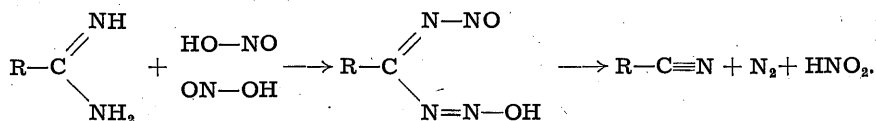


Z otrzymanych soli można wydzielić wolne amidyny. Są one dość mocnymi zasadami, które jednakże są dość nietrwałe i w roztworach wodnych szybko hydrolizują na amidy

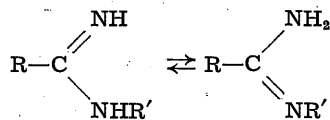


Sole amidyn są bardzo trwałymi substancjami krystalicznymi. Chlorko-wodorek acetamidyny topi się w temp. 167°. Azotany amidyn można krystalizować ze stężonego kwasu azotowego.

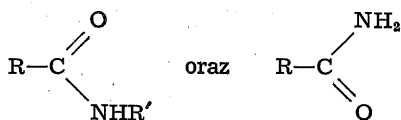
Amidyny tworzą na zimno sole z kwasem azotawym. Jednakże w czasie ogrzewania niepodstawionych amidyn z kwasem azotawym następuje ich rozkład i tworzą się nityrle. Powstają przy tym przejściowo związki dwu-nitrozowe amidyn:



Amidyny wykazują zdolność do przekształceń tautomerycznych, np.



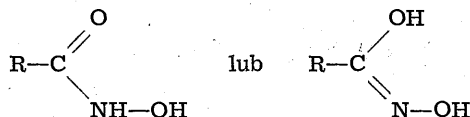
Dlatego na skutek hydrolizy amidyn podstawionych powstają amidy odpowiadające obydwom formom tautomerycznym:



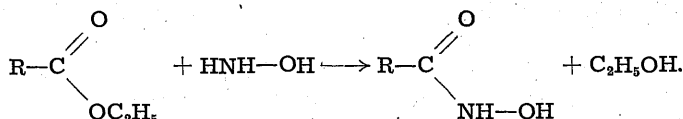
Gawryłow uważa, że ugrupowania amidynowe wchodzą w skład substancji białkowych (patrz str. 716).

Kwasy hydroksamowe

Kwasy hydroksamowe, którym przypisuje się jeden z dwóch poniższych wzorów:



otrzymuje się zazwyczaj przez działanie hydroksyloaminy na estry

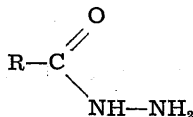


Z zasadami kwasy te tworzą sole, spośród których najbardziej charakterystyczne są trudno rozpuszczalne sole miedzi, barwy zielonej, oraz jaskrawoczerwone sole żelaza trójwartościowego.

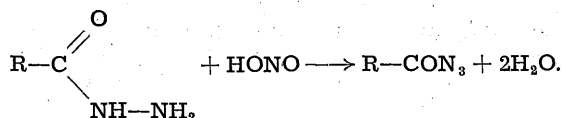
O wykrywaniu aldehydów przez przeprowadzenie ich w sole kwasów hydroksamowych patrz str. 240.

Hydrazydy i azydki kwasów

Hydrazydy kwasów



powstają przy działaniu hydrazyny NH_2-NH_2 na chlorki lub bezwodniki kwasowe. Przy działaniu kwasu azotowego na hydrazydy tworzą się azydki kwasów



Są to lotne, krystaliczne substancje wybuchowe.

Nitryle i izonitryle (cyjanki i izocyjanki)

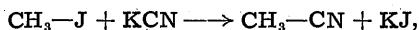
Na skutek działania środków alkilujących (chlorowcoalkanów lub estrów kwasu siarkowego) na sole kwasu cyjanowodorowego powstają dwa związki izomeryczne. Ich skład wskazuje na to, że można je wyprowadzić od kwasu cyjanowodorowego przez podstawienie wodoru rodnikiem, czyli że mają one skład cyjanów alkilów $C_nH_{2n+1}CN$.

Reakcje tych związków świadczą o tym, że w jednych rodnik związany jest z węglem $R-CN$, w drugich zaś z azotem $R-NC$.

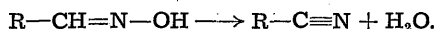
Pierwsze z tych związków, zwane *cyjankami* lub *nitrylami*, otrzymuje się jako główny produkt reakcji cyjanku potasowego z chlorowcoalkanami. Drugie, zwane *izocyjankami* lub *izonitrylami* (lub *karbylaminami*), powstają jako główny produkt reakcji między chlorowcoalkanami i cyjankiem srebrnym.

Nitryle

Oprócz podanego poprzednio sposobu otrzymywania nitrylów (z chlorowcoalkanów)



można je również otrzymać przez odjęcie wody od soli amonowych kwasów tłuszczowych lub od amidów (str. 269). Reakcja ta wskazuje, że w nitrylach alkil związany jest z węglem grupy CN (grupa cyjanowa). Nitryle można też otrzymywać przez odjęcie wody (działając np. bezwodnikiem octowym) od aldoksymów



Nitryle, począwszy już od CH_3CN , który wrze w temp. $81,5^\circ$, są lekko trującymi cieczami, nierozpuszczalnymi w wodzie, o słabym zapachu. Nazwy ich tworzy się* od nazw odpowiednich alkilów z dodaniem słowa *cyjanek* lub też od nazw rodników kwasowych, od których one pochodzą. CH_3CN nazywa się *cyjankiem metylu* lub *acetonitrylem*, C_2H_5CN — *cyjankiem etylu* lub *propionitrylem* itd.

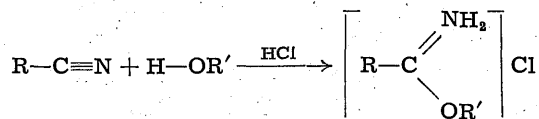
Własności chemiczne. Z podanych poniżej reakcji nitrylów pierwsze trzy służą również jako dowód przypisywanej im budowy.

1. **Hydroлиза.** Nitryle są substancjami obojętnymi. Gotowane z kwasami lub ługami reagują z wodą tworząc początkowo amidy, a następnie kwasy karboksylowe. Reakcja ta nazywa się *hydroлизą nitrylów* (str. 262 i 284).

* Nitryl kwasu = cyjanek alkilu. Nazwy tworzy się przez dodanie do słowa *nitryl* nazwy kwasu w II-gim przypadku, np. nitryl kwasu octowego (przyp. red. wyd. polskiego).

2. Redukcja. Podczas redukcji nitrylów sodem w roztworze alkoholowym (Wyszniegradski) powstają aminy pierwszorzędowe (str. 255).

3. Przyłączanie alkoholi. Przez przyłączenie alkoholi do nitrylów w obecności chlorowodoru powstają sole imidoestrów

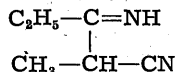


które z amoniakiem lub aminami tworzą sole amidyn (str. 286).

4. Polimeryzacja. Nitryle wykazują dużą skłonność do reakcji polimeryzacji. Na przykład pod wpływem sodu lub amidku sodowego powstają związki spolimeryzowane, złożone z dwóch lub trzech cząsteczek cyjanku etylu



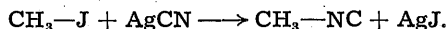
Dimer ma budowę iminonitrylu



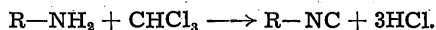
Trimer, zwany *cyjanalkinem*, jest związkiem heterocyklicznym, należącym do pochodnych pirymidyny (patrz t. II).

Izonitryle (karbylaminy)

Izonitryle powstają podczas działania cyjanku srebrowego na chlorowcoalkany



Izonitryle można również otrzymać działając chloroformem na aminy pierwszorzędowe w obecności alkoholowego roztworu wodorotlenków alkalicznych

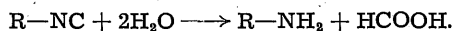


Reakcja ta dowodzi, że w cząsteczce izonitrylu istnieje wiązanie między alkilem i azotem.

Ponieważ izonitryle mają nadzwyczaj silny i wstrętny zapach, powstawanie ich służy jako czuła reakcja na aminy pierwszorzędowe. Izonitryle są cieczami bardzo trującymi, wrzącymi znacznie niżej niż nitryle.

Własności chemiczne. Reakcje izonitrylów świadczą o istnieniu wiązania między alkilem i azotem i braku wiązania między atomem węgla grupy NC i atomem węgla alkilu.

1. **Hydroлиза.** Izonitryle są bardzo odporne na działanie ługów, lecz wrażliwe na działanie wodnych roztworów kwasów mineralnych, pod wpływem których przyłączają wodę i tworzą aminę pierwszorzędową i kwas mrówkowy

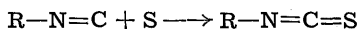
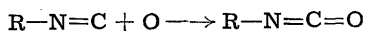


Tablica 12

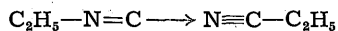
Nitryle i izonitryle

Nazwa	Wzór chemiczny	Tempera- tura topnienia °C	Tempera- tura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczyn- nik załamania światła
Nitryle					
Cyjanowodór (formonitryl)	HCN	-14,9	25,7	0,692	—
Acetonitryl	CH ₃ -CN	-44,9	81,6	0,783	1,3418 (w 25°)
Propionitryl	C ₂ H ₅ -CN	-103,5	98	0,785	1,3681 (w 19°)
Butyronitryl	C ₃ H ₇ -CN	-112,6	118	0,794	1,3816 (w 24°)
Waleronitryl	C ₄ H ₉ -CN	—	141,8	0,800	1,3917 (w 18°)
Palmitonitryl	C ₁₅ H ₃₁ -CN	31	251 (100 mmHg)	0,822 (w 31°)	—
Stearonitryl	C ₁₇ H ₃₅ -CN	41	334 (760 mmHg)	0,818 (w 41°)	—
			274,5 (100 mmHg)		
			357 (760 mmHg)		
Izonitryle					
Metylokarbylamina	CH ₃ -NC	-45	59,6	0,756 (w 20°)	—
Etylokarbylamina	C ₂ H ₅ -NC	<-60	78,1	0,759 (w 4°)	—
Propylokarbylamina	C ₃ H ₇ -NC	—	99,5	—	—
Izobutylokarbylami- na	C ₄ H ₉ -NC	<-66	116	0,787 (w 4°)	—

2. Przyłączanie tlenu i siarki. Utlenianie izonitrylów prowadzi do estrów kwasu izocyjanowego, a przyłączanie siarki do estrów kwasu izotiocyanowego (olejki gorczyczne):

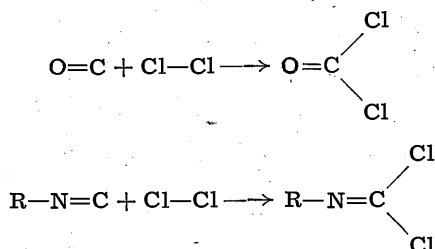


3. Izomeryzacja — tworzenie nitrylów. Izonitryle ogrzewane do 250° ulegają przegrupowaniu wewnątrzcząsteczkowemu i przechodzą w nitryle

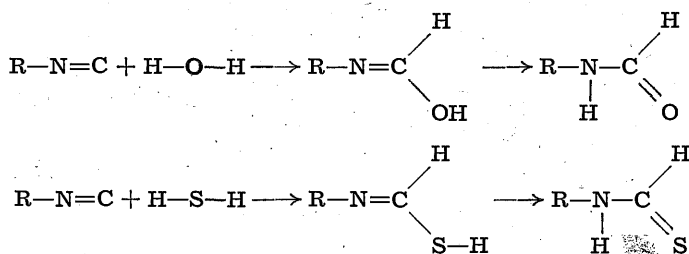


Budowa. Budowę izonitrylów można wyrazić wzorem, w którym węgiel jest dwuwartościowy $R-N=C$, lub lepiej wzorem $R-\overset{(+)}{N}=\overset{(-)}{C}$. Wzory te są analogiczne do wzorów przyjętych dla tlenku węgla: $C=O$ i $\overset{(+)}{C}=\overset{(-)}{O}$.

Dla obu tych związków charakterystyczna jest zdolność do przyłączania dwóch jednowartościowych atomów lub rodników do atomu węgla. Karbylaminy, podobnie jak tlenek węgla, przyłączają na zimno dwa atomy chloru:

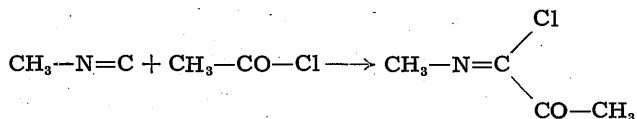


Przyłączanie wody i siarkowodoru zachodzi w następujący sposób:

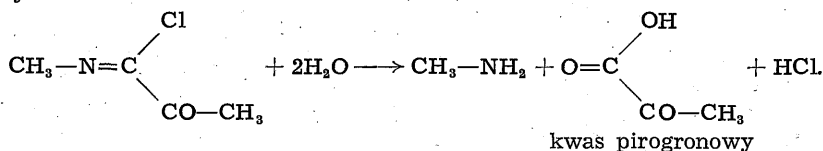


powstaje podstawiony amid lub tioamid kwasu mrówkowego.

Przyłączanie chlorków kwasowych zachodzi według następującego schematu:



Pod wpływem działania wody na otrzymany związek zachodzi następująca reakcja:



Stosowane dawniej wzory dla izonitrylów, w których azot jest pięcwartościowy, węgiel zaś czterwartościowy $R-N\equiv C$, są, z punktu widzenia współczesnych poglądów, nie do przyjęcia, chociażby dlatego, że

powstanie poczwórnego wiązania między dwoma atomami jest, według zasad stereochemii, nieosiągalne.

Tautomeria. Zgodnie z przyjętymi wzorami budowy nitrylów i izonitrylów można byłoby oczekiwać, że odpowiadający im związek wodorowy powinien istnieć w dwóch formach izomerycznych:

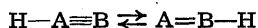


Jednakże istnieje tylko jeden związek o takim składzie, zwany *kwasm cyjanowodorowym* lub *cyjanowodorem*. Również nie znane są wśród soli kwasu cyjanowodorowego izomery. Kiedy sole takie wchodzą w reakcje prowadzące do powstawania pochodnych cyjanowodoru, w których rodnik zajmuje miejsce atomu wodoru, to tworzą się pochodne obu form, tj. nitryle i izonitryle. Czasami powstają jednocześnie obie formy. W ten sposób cyjanowodór i jego sole zachowują się tak, jakby odpowiadały jednocześnie dwóm postaciom, co, zdawałoby się, przeczy teorii budowy Butlerowa. Jak się dalej okaże, sprzeczność ta jest jednak tylko pozorna.

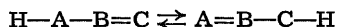
W bardzo podobny sposób zachowują się nitrozwiązki i izonitrozwiązki (str. 248 i nast.) oraz wiele innych substancji. Zjawisko to, które po raz pierwszy prawidłowo wyjaśnił Butlerow (1877), zostało później nazwane *tautomerią*.

Przemianom tautomerycznym towarzyszy zawsze zmiana charakteru wiązań (pojedynczych i wielokrotnych), skąd też pochodzi druga nazwa tych zjawisk — *desmotropia**.

Zmiany charakteru wiązań dla układu złożonego z atomu wodoru i dwóch atomów A i B można przedstawić ogólnie w sposób następujący:



a dla układu złożonego z atomu wodoru i trzech atomów A, B i C jako



Wszystkie tego rodzaju przypadki charakteryzują się ruchliwością atomu wodoru, a dokładniej — protonu. Proton łatwo przechodzi od jednego atomu do drugiego w obu kierunkach; pary elektronowe, którymi proton wiąże się z tymi atomami, pozostają na miejscu.

Butlerow założył, że u podstaw zjawisk tautomerii leży szybka wzajemna przemiana cząsteczek obydwu rodzajów, a więc że w podobnych przypadkach substancje istniejące realnie w stanie ciekłym lub gazowym są mieszaninami takich przechodzących jedna w drugą cząsteczek w stanie równowagi.

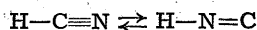
Inne wyjaśnienie tautomerii podał Laar, który w przeciwieństwie do Butlerowa zakładał możliwość istnienia szczególnej, jakby dwojakiej

* Po grecku: *desmos* — wiązanie, *tropo* — zmieniam, odwracam.

budowy substancji, w której atomy wodoru, podobnie jak komety w układzie planetarnym, oscylują między atomami przechodząc ze sfery przyciągania jednego atomu do sfery przyciągania atomu drugiego.

Późniejsze badania potwierdziły całkowicie słuszność poglądów Butle-rowa. Jak zobaczymy dalej, zjawisko tautomerii sprowadza się rzeczywiście, w większości przypadków, do szczególnie łatwego wzajemnego przejścia dwóch form izomerycznych, co często zachodzi samorzutnie.

W szeregu przypadków, jak np. u nitrozwiązków i izonitrozwiązków, tam gdzie dawniej znana była tylko jedna podstawowa forma, odkryto później formy izomeryczne. Jednakże na razie nie ma żadnych danych wskazujących na możliwość oddzielenia izomerów kwasu cyjanowodorowego (jak również azotawego). Niemniej jednak istnieją podstawy pozwalające przypuszczać, że kwas cyjanowodorowy jest mieszaniną dwóch izomerów w stanie równowagi.



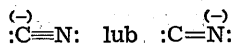
co jednak trudno jest stwierdzić z powodu bardzo dużej szybkości przejścia jednej formy w drugą.

Wielkość ciepła właściwego kwasu cyjanowodorowego wskazuje, że jest on w rzeczywistości mieszaniną wyżej podanych izomerów, ze znaczną przewagą formy nitrylowej w niewysokich temperaturach (ponad 99%). Badanie widm Ramana prowadzi również do wniosku, że w kwasie cyjanowodorowym występuje tylko niewielka ilość tego drugiego izomeru.

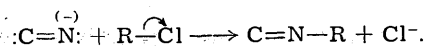
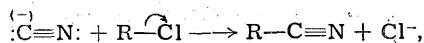
Nef przypisywał kwasowi cyjanowodorowemu i jego solom budowę izonitrylową, opierając się na tym, że cyjanowodor, podobnie jak karbylaminy, jest silnie trujący i ma intensywny zapach.

Zagadnienie budowy soli kwasu cyjanowodorowego pozostaje niecałkowicie wyjaśnione. Badanie struktur kryształów cyjanków pewnych metali wykazało, że węzły siatek krystalicznych zajęte są przez atomy metali i grupy CN, przy czym odległości $\text{Me}-\text{C}$ i $\text{Me}-\text{N}$ są jednakowe. Okoliczność ta nie pozwala wnioskować o tym, czy metal związany jest silniej z węglem, czy też z azotem. Natomiast w roztworach cyjanki występują oczywiście w formie jonowej i dlatego na podstawie ich reakcji, np. z chloroalkanami, zagadnienie to tym bardziej nie może być rozwiązane.

Jon cyjankowy w zależności od warunków może reagować w postaci



W pierwszym przypadku dodatni koniec dipola w halogenku alkilowym będzie się orientował w stronę atomu węgla i w rezultacie powstanie nitril, w drugim zaś przypadku — w stronę atomu azotu, tworząc izonitryl:



POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH ZAWIERAJĄCE SIARKĘ

Najprostsze związki pierwiastków należących do tej samej grupy układu okresowego wykazują wiele własności wspólnych, lecz również szereg określonych różnic. Te podobieństwa i różnice wykazują również odpowiednie pochodne organiczne.

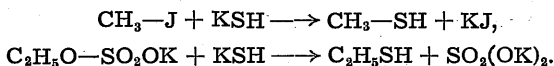
Siarka jest analogiem tlenu, a siarkowodór H_2S może dawać pochodne organiczne analogiczne do substancji zawierających tlen.

Reszta siarkowodoru $-\text{SH}$, analogiczna do grupy hydroksylowej, nazywa się grupą *sulfohydrylową*. Związki typu $\text{R}-\text{SH}$, analogiczne do alkoholi, nazywa się *tioalkoholami* lub *merkaptanami*. Związki typu $\text{R}-\text{S}-\text{R}$, analogiczne do eterów, nazywa się *tioeterami* lub *siarczkami alkilowymi*. Według słownictwa genewskiego nazwy tioalkoholi kończą się na *-tiol*, np. CH_3SH *metanotiol*, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ *propanotiol-1*.

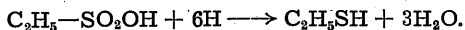
Jednakże siarka w odróżnieniu od tlenu wykazuje dużą skłonność do tworzenia związków o wyższej wartościowości (siarka cztero- lub sześciowartościowa) oraz związków wielosiarkowych, w których związane jest w szereg kilka atomów siarki, jak np. *dwusiarczki alkilowe* $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$. Te same własności siarki występują również w organicznych związkach siarki.

Tioalkohole (merkaptany)

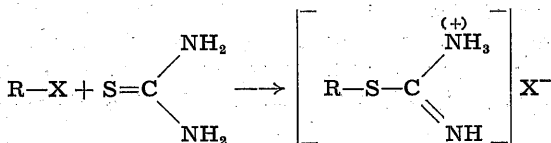
Tioalkohole można otrzymać przez działanie chlorowcoalkanami, solami kwasów alkilosiarkowych lub siarczkami dwualkilowymi na kwaśny siarczek potasowy lub sodowy



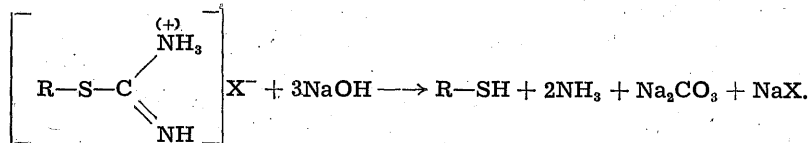
Poza tym można je otrzymać przez energiczną redukcję kwasów sulfonowych lub ich chlorków



Obecnie merkaptany otrzymuje się w bardzo prosty sposób, działając chlorkami (lub bromkami) alkilowymi albo siarczanami alkilowymi na tiomocznik



i rozkładając następnie ługiem otrzymany produkt



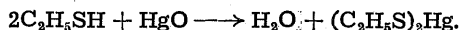
Własności fizyczne. W temperaturze pokojowej woda jest cieczą, siarkowodór — gazem. Woda nie ma zapachu, siarkowodór ma woń silną i nieprzyjemną. Odpowiednio do tego merkaptany wrzą znacznie niżej od alkoholi, a zapach merkaptanów jest jednym z najsilniejszych i najbardziej odrażających zapachów, z jakimi spotykamy się wśród związków organicznych*.

Merkaptan metylowy wrze już w temp. 20°. *Merkaptan etylowy* wrze w temp. 37°, jego gęstość w 20° wynosi 0,839. Merkaptany, nawet niższe, słabo rozpuszczają się w wodzie, dobrze natomiast — w alkoholu i eterze.

Własności chemiczne

1. Tworzenie merkaptydów. Siarkowodór jest słabym kwasem, merkaptany więc, w odróżnieniu od alkoholi, mogą rozpuszczać się w wodorotlenkach alkalicznych, dając związki typu R-S-Na , w których wodór grupy sulfohydrylowej podstawiony jest przez metal. Związki te nazywają się *merkaptydami*.

Merkaptany dają łatwo sole (merkaptyny) również z tlenkami metali ciężkich. Szczególnie łatwo tworzą się bezbarwne merkaptyny rtęciowe, dobrze krystalizujące z alkoholu



Od nazwy tych związków rtęciowych (*corpus mercurio aptum*) pochodzi nazwa merkaptanów.

Merkaptyny ołowiawe i miedziowe mają barwę żółtą.

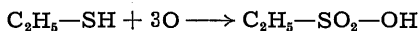
Zachowanie się merkaptydów w stosunku do kwasów bardzo przypomina zachowanie się siarczków. Kwas solny łatwo wypiera merkaptan z merkaptynu sodowego, trudno natomiast z rtęciowego oraz z merkaptydów niektórych innych metali ciężkich.

2. Działanie środków utleniających. Słabe środki utleniające, takie jak hydroksyloamina, kwas siarkowy, a nawet tlen powietrza, utleniają merkaptany w obecności amoniaku na dwusiarczki



* Na podstawie zapachu można wykryć 1/460 000 000 mg merkaptanu metylowego. Jest to ilość 250 razy mniejsza od ilości sodu, jaką można oznaczyć analizą spektralną. Dodatek nieznacznych ilości par merkaptanu izoamylowego do gazu naturalnego stosuje się do łatwiejszego wykrywania (za pomocą zapachu) ulatniającego się gazu w mieszkaniach, ponieważ metan, główny składnik naturalnego gazu palnego, nie ma zapachu.

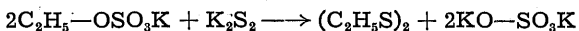
Silne środki utleniające, jak np. kwas azotowy, utleniają merkaptany do kwasów sulfonowych



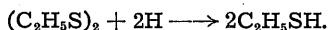
Dwusiarczki można również otrzymać działając jodem na merkaptidy



lub też przez destylację soli kwasów alkilosiarkowych z dwusiarczkiem potasu



Dwusiarczki mają postać ciężkich cieczy, o nieprzyjemnym zapachu, wrzących znacznie wyżej od merkaptanów (dwusiarczek etylowy wrze w temp. 112° ; jego gęstość w 0° wynosi 1,064). Pod wpływem środków redukujących dwusiarczki przechodzą w merkaptany

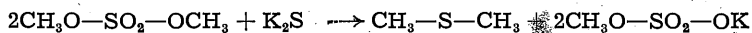


Merkaptan metylowy CH_3SH tworzy się podczas hydrolizy keratyny (z wełny) oraz podczas gnicia ciał białkowych. Występuje również w ekskrementach ludzkich nadając im wspólnie ze skatolem (patrz t. II) nieprzyjemny zapach.

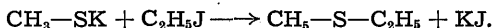
Wyższe merkaptany mają zapach stosunkowo słaby. W ostatnich czasach otrzymuje się w dość znacznych ilościach merkaptan laurylowy $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, który używany jest w produkcji kauczuku syntetycznego jako regulator polimeryzacji emulsyjnej. Jest to ciecz, wrząca w temp. $153\text{—}155^\circ/24\text{ mmHg}$; gęstość jej w 20° wynosi 0,845.

Tioetery (siarczki alkilowe)

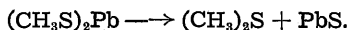
Tioetery można otrzymać przez działanie halogenkami alkilowymi lub estrami kwasu siarkowego na siarczki potasowy lub sodowy:



Działając halogenkami alkilowymi lub estrami kwasu siarkowego na merkaptidy można otrzymać również tioetery mieszane, np.



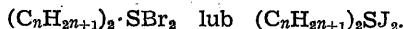
Poza tym siarczki alkilowe otrzymuje się przez destylację merkaptidów ołowianych



Własności fizyczne. Niższe tioetery są cieczami nierozpuszczalnymi w wodzie, wrzącymi wyżej niż merkaptany. Zapach czystych siarczków alkilowych przypomina zapach eteru i nie jest nieprzyjemny.

Własności chemiczne. Siarczki alkilowe są substancjami obojętnymi. Na własności ich wpływa skłonność siarki do przechodzenia w związki o wyższej wartościowości siarki.

1. Przyłączanie chlorowców. Chlorowce przyłączają się do tioeterów tworząc produkty krystaliczne o składzie:

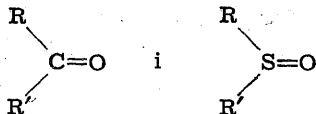


2. Przyłączanie soli metali ciężkich. Tioetery przyłączają sole metali ciężkich tworząc związki typu: $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$ lub $(C_2H_5)_2S \cdot HgJ_2$.

3. Tworzenie sulfotlenków. Tioetery utleniają się kwasem azotowym tworząc tlenki siarczków alkilowych, zwane *sulfotlenkami* R_2SO . Są to bezbarwne i bezwonne substancje krystaliczne. Mimo że nie wykazują odczynu zasadowego, są bardzo słabymi zasadami. Z mocnymi kwasami (HCl, HBr, HNO_3) sulfotlenki tworzą związki typu $R_2SO \cdot HCl$, o charakterze soli. Sole te rozkładają się częściowo już pod wpływem wody (Zajcew* 1866).

Pod wpływem środków redukujących sulfotlenki łatwo przechodzą z powrotem w tioetery.

Gdybyśmy rozpatrywali sulfotlenki jako substancje zawierające siarkę czterowartościową związaną z tlenem za pomocą podwójnego wiązania, wówczas substancje te należałoby do pewnego stopnia uważać za analogi ketonów:



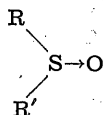
Jednakże związki te nie dają żadnych reakcji charakterystycznych dla podwójnego wiązania takiego typu: nie przyłączają HCN ani kwaśnych siarczynów, podczas redukcji nie następuje przyłączenie wodoru, lecz rozrywa się wiązanie między siarką i tlenem i powstają z powrotem siarczki.

Ponadto, gdyby istniało podwójne wiązanie, kierunki wiązań rodników R i R' powinny leżeć w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny podwójnego wiązania i cząsteczka miałaby płaszczyzną symetrii (jak w przypadku ketonów, rys. 18), a tym samym nie mogłaby wykazywać zjawisk związanych z izomerią optyczną (str. 72) i nast.).

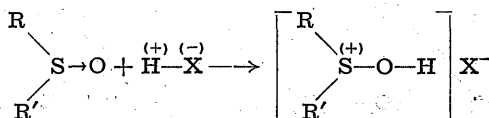
Pomiary wielkości napięcia powierzchniowego i oznaczenie wielkości parachory (str. 94 i str. 484) doprowadziły do wniosku, że w sulfotlenkach nie ma podwójnego

* Aleksander Zajcew (1841—1910), uczeń Butlerowa. Od r. 1869 był docentem, a od r. 1870 profesorem uniwersytetu w Kazaniu. Wychował znaczną liczbę utalentowanych uczniów organików. Dużo pracował nad rozwojem syntez alkoholi drugo- i trzeciorzędowych, które zapoczątkował Butlerow, oraz nad badaniami nienasyconych kwasów i hydrokwasów. Odkrył wewnętrzne cykliczne estry hydrokwasów — *laktony*.

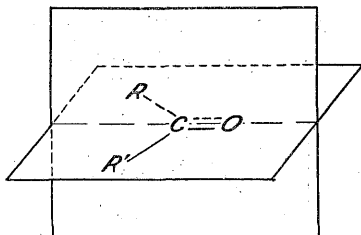
wiązania, lecz wiązanie semipolarne. W takim razie budowę sulfotlenków należy wyrażać wzorem następującym:



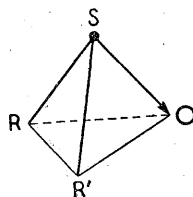
Budowa ich związków o charakterze soli, powstałych z sulfotlenków i mocnych kwasów, jest analogiczna do budowy soli sulfoniowych:



Przestrzenne rozmieszczenie podstawników wokół atomu siarki w cząsteczce sulfotlenku przedstawia piramida o kątach RSO, RSR' i R'SO wielkości około 90–100° (rys. 19). Oczywiście, przy takim rozmieszczeniu podstawników powinny istnieć dwie symetryczne odmiany, z których każda jest lustrzanym odbiciem drugiej, i odpowiadające im substancje powinny skręcać płaszczyznę polaryzacji światła w strony przeciwne. Otrzymanie optycznie czynnych postaci sulfotlenków (Phillips) potwierdziło ostatecznie prawdziwość budowy podanej na rysunku 19.

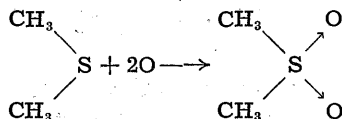


Rys. 18.



Rys. 19.

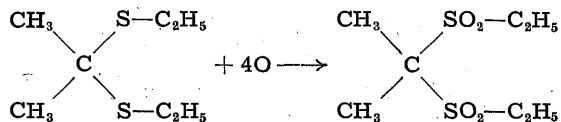
4. Tworzenie sulfonów. Kwas azotowy dymiący i nadmanganian potasowy utleniają tioetery (i sulfotlenki) na *sulfony* (Z a j c e w)



Sulfony, podobnie jak sulfotlenki, nie dają reakcji charakterystycznych dla związków zawierających podwójne wiązania. Można więc przypuszczać, że w nich również występują wiązania semipolarne, co jest całkowicie zgodne z ich własnościami fizycznymi.

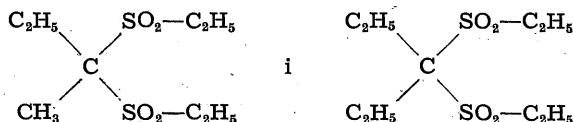
Sulfony są bezbarwnymi, bardzo trwałymi substancjami krystalicznymi, które z trudem ulegają działaniu środków redukujących.

Dwusulfony, otrzymywane przez utlenienie tioacetali (str. 236)



znajdowały dość szerokie zastosowanie w medycynie jako środki nasenne.

Dwusulfon $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, otrzymywany z acetonu, nazywa się *sulfonalem*. Jeszcze silniejsze działanie usypiające wykazują następujące związki:

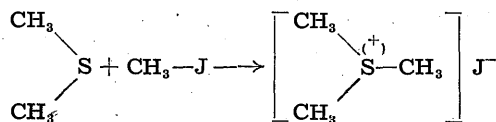


Pierwszy związek, otrzymywany z metyloetyloketonu, nazywa się *trionalem*, drugi otrzymuje się z dwuetyloketonu i nazywa się *tetronalem*.

Związki sulfoniowe

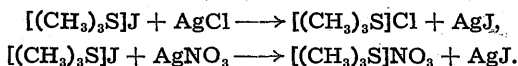
Siarczki alkilowe mogą przyłączyć cząsteczki halogenku alkilowego lub siarczanu alkilowego tworząc produkty przyłączenia o charakterze soli, zawierające siarkę związaną trzema wiązaniami atomowymi. Związki te noszą nazwę *sulfoniowych* (analogi soli amoniowych).

Powstawanie ich można wyrazić w następujący sposób:



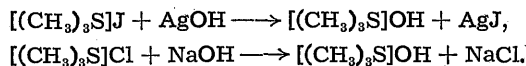
Atom siarki, oddając we wspólne posiadanie jedną z wolnych par elektronów swojej powłoki elektronowej, przekazuje jakby jeden elektron atomowi węgla; atom węgla z kolei oddaje jeden ze swoich elektronów atomowi jodu, który przekształca się w jon. Atom siarki uzyskuje przy tym elementarny ładunek dodatni i między powstałym kationem — jonem trójmetylosulfoniowym — i anionem jodkowym powstaje wiązanie jonowe.

Sole trójalkilosulfoniowe są związkami rozpuszczalnymi w wodzie i w roztworach wodnych są dobrymi elektrolitami. Anion jodkowy można łatwo zastąpić innymi anionami w reakcji wymiany



Na skutek dodania wilgotnego tlenku srebrowego do wodnych roztworów jodków sulfoniowych lub dodania alkoholowego roztworu wodorotlenków

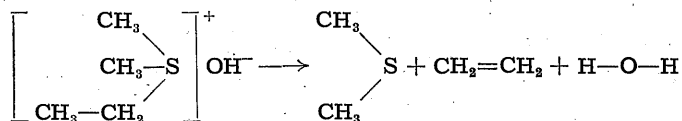
alkalicznych do alkoholowych roztworów chlorków sulfoniowych powstają roztwory odpowiednich zasad sulfoniowych



Roztwory te mają odczyn silnie zasadowy i chciwie chłoną dwutlenek węgla z powietrza. Przez ostrożne odparowanie pod próżnią otrzymuje się krystaliczne, higroskopijne substancje, rozpuszczające się na powietrzu, przypominające wodorotlenki alkaliczne.

Wszystkie te sole i zasady wykazują więc duże podobieństwo do czwartorzędowych soli i zasad amoniowych, dlatego też zostały nazwane solami sulfoniowymi i zasadami sulfoniowymi.

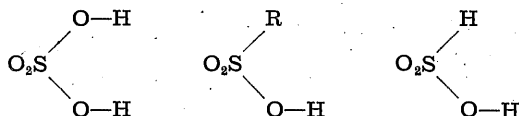
Ogrzewane zasady sulfoniowe, podobnie jak czwartorzędowe zasady anionowe (str. 259), ulegają rozkładowi na siarczek alkilowy, węglowodór nienasycony i wodę, np.



Wyjątek stanowi wodorotlenek trójmetylosulfoniowy, który rozkłada się na siarczek dwumetylowy i alkohol metylowy.

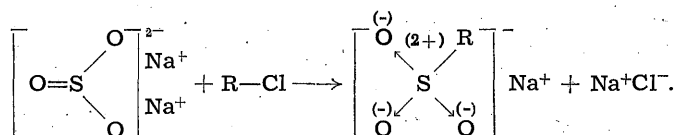
Kwasy sulfonowe

Kwasy sulfonowe można rozpatrywać jako pochodne kwasu siarkowego, w którym jedna grupa hydroksylowa została zastąpiona rodnikiem alkilowym, lub też jako pochodne nieznanego izomeru kwasu siarkawego, w którym wodór związany z atomem siarki zastąpiony został rodnikiem alkilowym:



Kwasy sulfonowe są końcowym produktem utleniania merkaptanów i są związkami bardzo trwałymi.

Sole kwasów sulfonowych otrzymuje się przez działanie halogenków alkilowych na sole kwasu siarkawego. Najprawdopodobniej następuje tu wprowadzenie alkilu do anionu kwasu siarkawego według następującego schematu:



O tym, że w otrzymanych związkach występuje wiązanie między rodnikiem i siarką świadczy powstawanie kwasów sulfonowych przez utlenianie merkaptanów lub odwrotnie — powstawanie merkaptanów przez redukcję kwasów sulfonowych i ich pochodnych (str. 295).

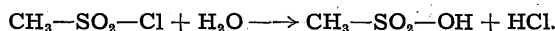
Własności fizyczne. Kwasy sulfonowe szeregu alifatycznego są substancjami krystalicznymi, wysoce higroskopijnymi i łatwo rozpuszczalnymi w wodzie. Są to kwasy bardzo mocne, które pod tym względem można porównać z kwasem solnym, azotowym lub siarkowym.

Własności chemiczne

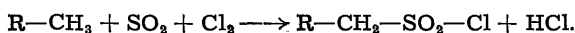
1. **Tworzenie sulfochlorków.** Działając na kwasy sulfonowe chlorowcowymi związkami fosforu otrzymuje się chlorki kwasów sulfonowych, czyli *sulfochlorki*,



z których z powrotem można otrzymać kwas sulfonowy, pod wpływem wody

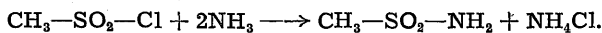


Sulfochlorki powstają również, obok produktów chlorowania, na skutek działania na węglowodory parafinowe chlorem i bezwodnikiem siarkowym w niewysokich temperaturach przy jednoczesnym naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi (reakcja fotochemiczna)

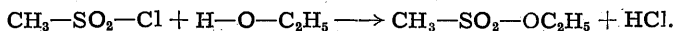


Sole sodowe kwasów sulfonowych (sulfoniany) $\text{R}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$, otrzymywane przez hydrolizę sulfochlorków, zwane czasem *mersolanami*, stosowane są jako środki myjące.

2. **Tworzenie sulfamidów.** Przez działanie amoniaku na chlorki kwasów sulfonowych powstają *amidy kwasów sulfonowych*, czyli *sulfamidy*

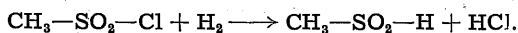


3. **Tworzenie estrów kwasów sulfonowych.** W reakcji między chlorkami kwasów sulfonowych a alkoholami (w obecności odpowiedniej ilości ługu) powstają estry kwasów sulfonowych

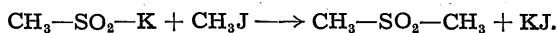


Kwasy sulfinowe

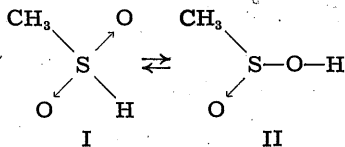
Przez ostrożną reakcję chlorków kwasów sulfonowych (działając cynkiem w środowisku kwaśnym) można chlorowiec zastąpić wodorem i otrzymać *kwasy sulfinowe*



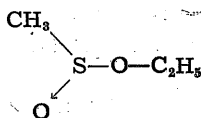
Na skutek działania chlorowcoalkanów na sole kwasów sulfinowych powstają *sulfony*



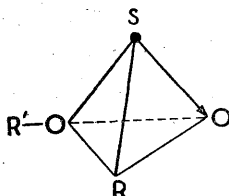
Na podstawie powyższych reakcji można by przyjąć dla kwasów sulfinowych budowę wyrażoną wzorem I



Jednakże podczas estryfikacji kwasów sulfinowych alkoholami w obecności kwasów mineralnych, otrzymuje się estry pochodne odmiany II, która jest odmianą tautomeryczną w stosunku do odmiany I, np.



Okazało się, że estry kwasów sulfinowych mogą być rozdzielone, podobnie jak sulfotlenki, na antypody optyczne, wskutek czego należy dla nich przyjąć analogiczną budowę czworościenną (rys. 20).



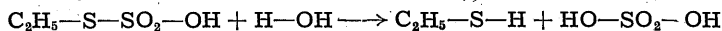
Rys. 20.

Kwasy tiosulfonowe

Działając środkami alkilującymi na tiosiarczany otrzymuje się sole kwasów tiosulfonowych (tzw. sole Buntego), np.



Wolne kwasy tiosulfonowe są nietrwałe i po zakwaszeniu roztworów ich soli rozkładają się na merkaptan i kwas siarkowy



POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH ZAWIERAJĄCE SELEN I TELLUR

Istnieją związki selenu, analogiczne do merkaptanów i siarczków alkilowych — *selenomerkaptany* $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SeH}$ oraz *selenki alkilowe* $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{Se}$. Dla telluru znane są tylko *tellurki alkilowe*.

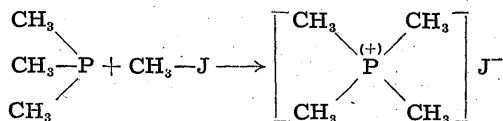
Selenki i tellurki alkilowe przyłączają jodki alkilowe i tworzą sole zasad *selenoniowych* i *telluroniowych* $[(\text{CH}_3)_3\text{Se}]\text{J}$ i $[(\text{CH}_3)_3\text{Te}]\text{J}$.

POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH ZAWIERAJĄCE FOSFOR ARSEN, ANTYMON I BIZMUT

Pierwiastki piątej grupy układu okresowego są analogami azotu. Wszystkie one charakteryzują się obecnością w zewnętrznej powłoce elektronowej elektronów s^2p^3 . W atomie azotu elektrony te należą do warstwy drugiej — $2s^2p^3$, w fosforze do trzeciej — $3s^2p^3$, a w arsenie, antymonie i bizmutcie — odpowiednio do czwartej, piątej i szóstej.

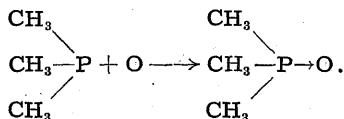
Podstawowym typem związków azotu są *aminy*, związki z trzema wiązaniami atomowymi, pochodne amoniaku. Fosfor, arsen, antymon i bizmut dają pochodne, odpowiadające aminom, zwane *fosfinami*, *arsynami*, *stybinami* i *bizmutynami* (znane są jedynie bizmutyny trzeciorzędowe)*.

Fosfiny, arsyny i stybiny trzeciorzędowe mogą przyłączać jodki alkilowe i tworzyć sole czwartorzędowych zasad fosfoniowych, arsoniowych i styboniowych, np.



Sole te (oraz zasady) są bardzo podobne do odpowiednich związków amoniowych.

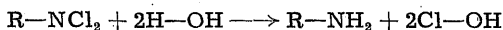
Fosfiny, arsyny i stybiny utleniają się nadzwyczaj łatwo, tworząc tlenki fosfin itd.



Pod tym względem różnią się one od amin, które utleniają się jedynie pod wpływem silnych środków utleniających, jak np. nadtlenu wodoru.

Związki chlorowcowe azotu, np. NCl_3 , są, jak wiadomo, substancjami bardzo nietrwałymi, endotermicznymi i wybuchowymi.

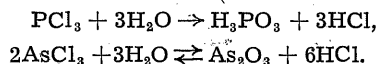
N-chloropodstawione alkiloaminy — chloroaminy — RNCl_2 i R_2NCl są związkami nietrwałymi. Pod wpływem wody rozkładają się tworząc kwas podchlorawy według następującego schematu:



W przeciwieństwie do tego, chlorki fosforu, arsenu i antymonu są związkami trwałymi, egzotermicznymi.

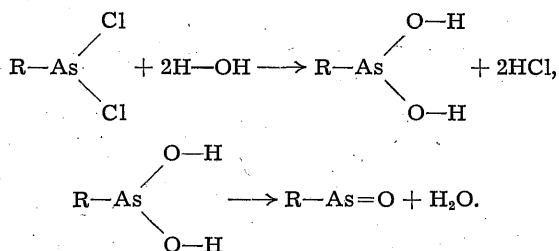
* Nazwy organicznych związków bizmutu tworzy się zwykle analogicznie do nazwy innych związków metaloorganicznych, np. trójmetylobizmut (przyp. red. wyd. polskiego).

Chlorki fosforu, arsenu i antymonu zachowują się w czasie hydrolizy jak chlorki kwasu fosforowego, arsenowego i antymonowego, tworząc odpowiedni kwas (lub jego bezwodnik) oraz chlorowodór:



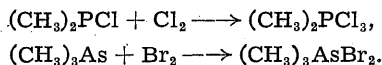
Hydroliza trójskorku fosforu zachodzi przy tym nieodwracalnie, a hydroliza trójskorku arsenu i trójskorku antymonu jest reakcją odwracalną.

Alkilopochodne zachowują się w ten sam sposób, jak same związki chlorowcowe:

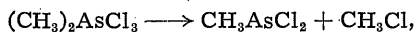


Trójskorek fosforu może przyłączyć dwa atomy chloru, tworząc pięciokorek fosforu. Związane jest to ze zdolnością jednego z elektronów wolnej pary elektronów atomu fosforu do przejścia na wyższy poziom znacznie łatwiej i z mniejszą stratą energii, niż jest to możliwe w przypadku azotu. Powstająca cząsteczka pięciokorku fosforu ma strukturę podwójnej piramidy trygonalnej. Trzy atomy chloru leżące na jej podstawie umieszczone są nieco bliżej atomu fosforu niż dwa pozostałe, leżące na jej wierzchołkach.

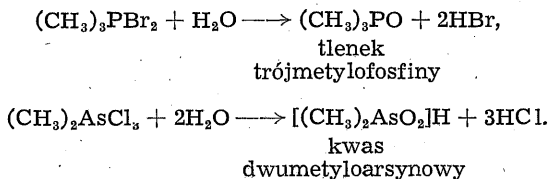
Podobnie jak trójskorek fosforu zachowują się pochodne alkilowe związków chlorowcowych fosforu, arsenu itd., np.:



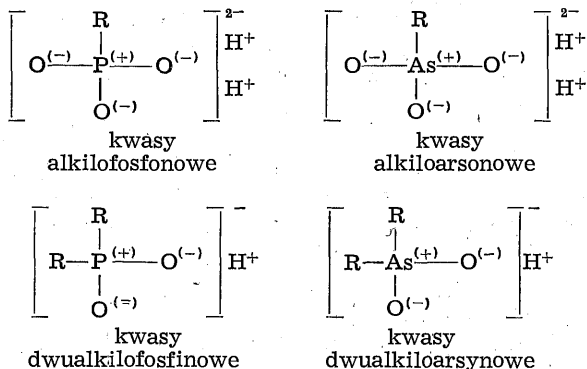
Powstające związki mogą jednak w czasie ogrzewania ulegać rozkładowi, z oderwaniem halogenu alkilowego



a poddane hydrolizie tworzą odpowiednie związki tlenowe:



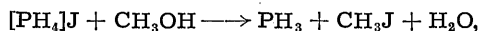
Ważnymi związkami tych pierwiastków są kwasy jedno- i dwupodstawione typu:



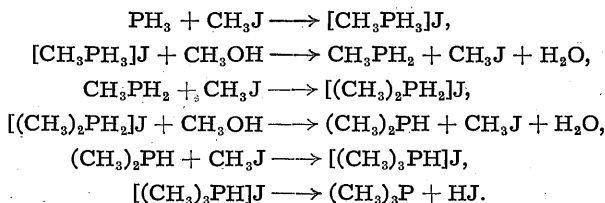
Kwasy te otrzymuje się przez utlenienie arsyn i fosfin pierwszo- lub drugorzędowych rozmaitymi środkami utleniającymi, a w szczególności kwasem azotowym.

Sposoby otrzymywania fosfin, arsyn, stybin i alkilobismutów

1. Działanie alkoholi i chlorowcoalkanów na sole czwartorzędowe. Podczas ogrzewania jodku fosfonowego z alkoholem w temp. 160—180° tworzy się początkowo fosforowódor i jodek alkilowy

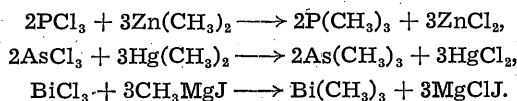


a następnie fosforowódor, halogenek alkilowy i alkohol reagują dalej według niżej podanego schematu, tworząc ostatecznie wyłącznie fosfiny trzeciorzędowe:

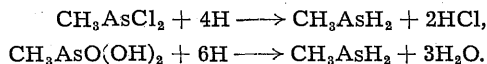


Podczas ogrzewania jodku fosfonowego $[\text{PH}_4]\text{J}$ z chlorowcoalkanami w temp. 100—150° w obecności tlenku cynkowego, otrzymuje się wyłącznie mieszaninę fosfin pierwszo- i drugorzędowych.

2. Działanie związków metaloorganicznych na pochodne trójchlorowcowe. Związki trzeciorzędowe tworzą się z trójchlorowcowych pochodnych fosforu, arsenu itd. przez reakcję ze związkami metaloorganicznymi:

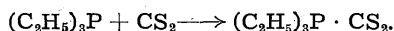


3. Redukcja alkilochlorowcoarsyn i kwasów alkiloarsonowych. Przez redukcję alkilochlorowcoarsyn i odpowiednich kwasów alkiloarsonowych można otrzymać arsyny pierwszo- i drugorzędowe:



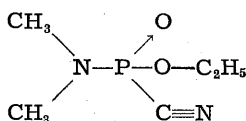
Fosfiny są substancjami nierozpuszczalnymi w wodzie, o silnym odrażającym zapachu. Są one bardzo toksyczne. *Metylofosfina* CH_3PH_2 wrze w temp. -14° , *dwumetylofosfina* $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ — w 25° , *trójmetylofosfina* $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ — w 41° . Fosfiny wykazują tak dużą skłonność do utleniania, że same mogą zapalać się na powietrzu. Z mocnymi kwasami fosfiny dają sole, mimo że w roztworach wodnych nie wykazują odczynu zasadowego (w przeciwieństwie amoniaku i amin).

Fosfiny trzeciorzędowe charakteryzują się zdolnością do tworzenia z dwusiarczkiem węgla jasnoczerwonych, mało rozpuszczalnych produktów przyłączenia (reakcję tę stosuje się do wykrywania i identyfikowania dwusiarczku węgla)



Kwasy alkilofosfonowe i dwualkilofosfinowe są bezbarwnymi substancjami krystalicznymi, łatwo rozpuszczalnymi w wodzie. Zwykle środki redukujące nie redukują ich na odpowiednie fosfiny.

Wśród pochodnych kwasów tlenowych fosforu należy wymienić N-dwumetyloaminocyjanofosfinian etylu



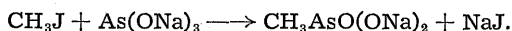
Związek ten, nazwany *tabunem*, jest cieczą o gęstości 1,056, wrzącą w temp. 250° i nieco rozpuszczalną w wodzie w zwykłej temperaturze (2–3%). Ma on słaby zapach owocowy. Jest to substancja silnie trująca. Wdychanie par tabunu powoduje ból głowy, zwężenie źrenic i uczucie ucisku w piersiach. Przy dużych stężeniach następuje śmierć. Substancja ta przenika poprzez skórę i błony śluzowe i wywołuje taki sam efekt toksyczny jak przy wdychaniu.

Arsyny są substancjami mało rozpuszczalnymi w wodzie, o silnym nieprzyjemnym zapachu. Są one nadzwyczaj toksyczne. *Metyloarsyna* CH_3AsH_2 wrze w temp. 2° , *dwumetyloarsyna* $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ — w 35° . Arsyny bardzo łatwo utleniają się tlenem powietrza i mogą również ulegać samozapaleniu. Są to substancje obojętne i nie wykazują zdolności do tworzenia soli.

Etylodwuchloroarsyna $C_2H_5AsCl_2$ jest ciężką cieczą (gęstość 1,68) o ostrym drażniącym zapachu, wrzącą w temp. 155° . W czasie pierwszej wojny światowej stosowana była jako gaz bojowy.

Kwasy alkiloarsonowe i dwualkiloarsynowe są bezbarwnymi substancjami krystalicznymi, łatwo rozpuszczalnymi w wodzie. Są to mocne kwasy, które z mocnymi zasadami dają sole obojętne. Stosunkowo łatwo ulegają redukcji do związków arsenu trójwartościowego.

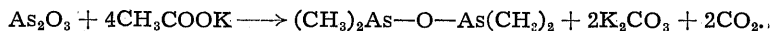
Kwas metyloarsonowy można otrzymać działając halogenkami alkilowymi na ortoarsenin sodowy



Sól sodowa tego kwasu $CH_3AsO(ONa)_2 \cdot 6H_2O$ (*arrenal*) oraz sól sodowa kwasu dwumetyloarsynowego (kakodylowego) $(CH_3)_2AsO(ONa)$ stosowane są w medycynie. Toksyczność arsenu wprowadzonego do organizmu w takiej formie jest znacznie mniejsza niż w postaci soli kwasu arsenowego.

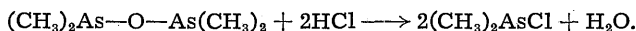
Związki kakodylowe. Spośród metylowych związków arsenu najważniejsze są pochodne dwumetyloarsyny, nazywane na skutek odrażającego zapachu związkami kakodylowymi (z greck. *kakos* — wstrętny, *odos* — zapach). Rodnik *kakodyl* $(CH_3)_2As$, stanowiący resztę dwumetyloarsyny, był jednym z pierwszych rodników odkrytych w związkach organicznych. Udowodniono, że wchodzi on w skład cząsteczek wielu substancji (B u n s e n, 1837—1843).

Substancją wyjściową służącą do otrzymywania związków kakodylowych jest tlenek kakodylu $(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2$ — cuchnąca ciecz, wrząca w temp. 150° , która powstaje podczas destylacji octanu potasowego z arsenikiem



Reakcja ta może służyć do wykrywania soli kwasu octowego (C a d e t, 1760).

Działając kwasem solnym na tlenek kakodylu otrzymuje się chlorek kakodylu



Jest to ciecz o odrażającym zapachu, wrząca w temp. 100° .

Podczas działania ługiem na chlorek kakodylu powstaje z powrotem tlenek kakodylu, a na skutek działania metalem — „wolny kakodyl“ (w rzeczywistości — *dwukakodyl*)



cuchnąca, samozapalająca się ciecz o temp. wrz. 170° .

Chlórek kakodylu przyłączając chlor przechodzi w krystaliczny trójkchlorok kakodylu $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$, który po ogrzaniu rozkłada się już w temp. 50° według równania

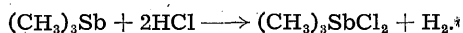


Przez utlenienie związków kakodylu (np. tlenku kakodylu) otrzymuje się kwas kakodylowy lub dwumetyloarsynowy $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$.

Wszystkie związki kakodylowe są nadzwyczaj trujące.

Stybiny. Wśród związków antymonu najlepiej zbadane są stybiny trzeciorzędowe, które najłatwiej otrzymuje się z SbCl_3 i związków magnezoorganicznych lub cynkoorganicznych.

Trójmetylostybina $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ jest ciężką cieczą (gęstość 1,52), o zapachu cebuli, nierozpuszczalną w wodzie i samozapalającą się na powietrzu. Wrze w temp. 81° . Trójmetylostybina łączy się chciwie z siarką i chlorowcami tworząc związki $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ i $(\text{CH}_3)_3\text{SbS}$, o własnościach zbliżonych do soli, przypominające sole metali drugiej grupy. Charakter metaliczny stybin trzeciorzędowych przejawia się również w zdolności do wypierania wodoru w reakcji ze stężonym kwasem solnym



Trójmetylobizmut $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ jest cieczą o gęstości równej 2,3, wrzącą w temp. 110° . Nie zapala się samorzutnie na powietrzu, lecz ogrzewany w obecności powietrza rozkłada się wybuchowo. W reakcji ze stężonym kwasem solnym trójmetylobizmut zachowuje się raczej jak związek metaloorganiczny, wydzielając metan



POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH ZAWIERAJĄCE KRZEM

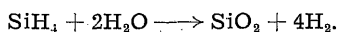
Krzem jest analogiem węgla i atomy jego mogą brać udział w tworzeniu cząsteczek podobnych do cząsteczek związków organicznych. Jednakże atomy krzemu nie są całkowicie równocenne z atomami węgla, ponieważ nie są zdolne do wiązania się w tak długie i trwałe łańcuchy lub pierścienie, jak atomy węgla.

Przez długi okres czasu udawało się otrzymywać związki zawierające nie więcej niż dwa związane ze sobą atomy krzemu (Friedel i Ladenburg). Dopiero w 20-tych latach obecnego stulecia otrzymano wyższe krzemowodory, zwane *silanami*, do heksosilanu Si_6H_{14} , analogu heksanu C_6H_{14} , włącznie. Źródłem tych substancji są stopy magnezu z krzemem, otrzymywane przez prażenie sproszkowanego czystego kwarcu SiO_2 z metalicznym magnezem. Po rozpuszczeniu takich stopów w kwasie

solnym otrzymuje się mieszaniny silanów, które następnie rozdziela się przez frakcjonowanie w niskich temperaturach.

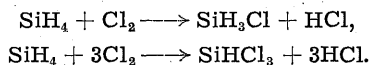
Niższe silany są gazami: SiH_4 (temp. wrz. -112°), Si_2H_6 (temp. wrz. -15°), wyższe są cieciami: Si_3H_8 (temp. wrz. 53°), Si_4H_{10} (temp. wrz. 85°).

W odróżnieniu od parafin silany są bardzo aktywne chemicznie. Na powietrzu ulegają samozapaleniu i spalają się na dwutlenek krzemu i wodę. Woda rozkłada silany, np.

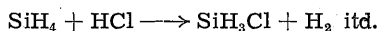


Rozkład ten przyspieszają kwasy i zasady.

Pod wpływem chlorowców atomy wodoru w silanach ulegają stopniowo podstawieniu:



Podstawianie wodoru przez chlor zachodzi również pod wpływem chlorowodoru w obecności AlCl_3



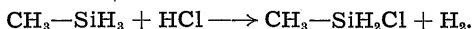
Związki organiczne krzemu można rozpatrywać jako pochodne silanów. Produkty podstawienia atomów wodoru w silanach przez alkile noszą nazwę *alkilosilanów*. Alkilosilany RSiH_3 , R_2SiH_2 , R_3SiH i R_4Si nazywają się jedno-, dwu-, trój- i czteroalkilosilanami, związki typu $\text{R}_3\text{Si}-\text{SiR}_3$ nazywają się odpowiednio sześćoalkilodwusilanami itd.

Alkilosilany otrzymuje się przez działanie cynkoalkilów, halogenków alkilomagnezowych lub związków litoorganicznych na odpowiednie chlorowcosilany SiH_3Cl , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 i SiCl_4 .

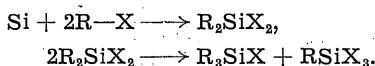
Metylosilan CH_3-SiH_3 jest gazem, który łatwo kondensuje się na ciecz, wrzącą w temp. -57° i krzepnącą w temp. -156° . *Dwumetylosilan* $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ wrze w temp. -20° , topi się w temp. -150° . *Czterometylosilan* $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ jest cieczą o gęstości 0,648 w $18,7^\circ$, o zapachu benzyny; wrze w temp. $26-27^\circ$. *Sześciometylodwusilan* $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ jest cieczą o gęstości 0,723 w 24° , krzepnie w temp. $12,4-14^\circ$, wrze w temp. $112-114^\circ$.

W miarę podstawiania atomów wodoru przez alkile trwałość alkilosilanów wzrasta. Alkilosilany, w których nie wszystkie atomy wodoru podstawione są przez alkile, łatwo utleniają się, są łatwo palne i wydzielają wodór pod wpływem alkaliów, tworząc odpowiednie związki tlenowe. Alkilosilany całkowicie podstawione są związkami odpornymi na działanie temperatury. Pod wpływem alkaliów nie hydrolizują, natomiast łatwo ulegają chlorowaniu i bromowaniu.

Przez ogrzewanie jedno- dwu i trójalkilosilanów z suchym chlorowodem w obecności chlorku glinowego można otrzymać odpowiednie pochodne chlorowcowe, np.



Pochodne chlorowcowe można również otrzymać przez działanie związków metaloorganicznych na czterochlorek krzemu lub przez bezpośrednie działanie chlorowcoalkanów na krzem w obecności miedzi lub srebra:

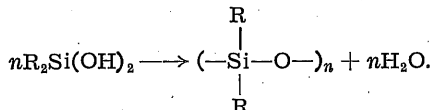


Metylochlorosilan $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ i *metylodwuchlorosilan* $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ są łatwo lotnymi cieczami. *Etylotrójchlorosilan* $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ jest cieczą o gęstości 1,238 w 20° , wrzącą w temp. $99,5 - 100,5^\circ$.

Alkilochlorowcosilany łatwo hydrolizują pod wpływem wody, tworząc odpowiednie związki tlenowe — *silanole* (zwane czasem silikolami).

Alkilosilanole R_3SiOH są bezbarwnymi, trwałymi cieczami o zapachu kamfory. Nie rozkładają się pod wpływem wody w środowisku obojętnym. Podobnie jak alkohole mogą dawać pochodne metaliczne.

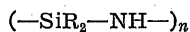
Silanodiole — nietrwałe substancje stałe — łatwo tracą wodę tworząc przy tym *polisiloksany* („silikony“)



Polidwualkilosiloksany są to albo ciecze, albo substancje elastyczne, podobne do kauczuku, obdarzone cennymi pod względem technicznym właściwościami.

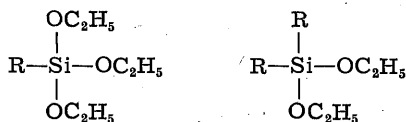
Silanotriole $\text{RSi}(\text{OH})_3$ tracą wodę w chwili powstawania i polimeryzują przechodząc w nietopiące się polimery usieciowane.

Pod działaniem amoniaku na alkilochlorowcosilany tworzą się związki, których budowę można przedstawić takim np. wzorem

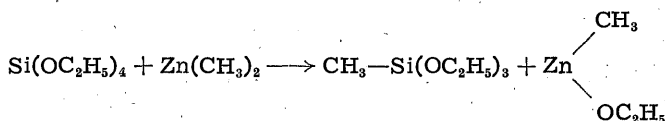


Zagadnienie stosowania związków krzemooorganicznych w technice zyskało ostatnio ogromnie na znaczeniu ze względu na możliwości otrzymywania z nich szeregu cennych materiałów o dużej odporności na działanie ciepła: olejów smarowych, materiałów do impregnacji i powlekania, materiałów elastycznych itp. Otrzymywanie stosowanych do tego celu polimerycznych związków krzemooorganicznych oparte jest na hydrolizie alkilochlorowcosilanów lub alkiloalkoksylsilanów (alkilotrójetoxy- i dwualkilodwuetoksylsilanów).

Alkilotrójetskysilany i dwualkilodwuetoksylany



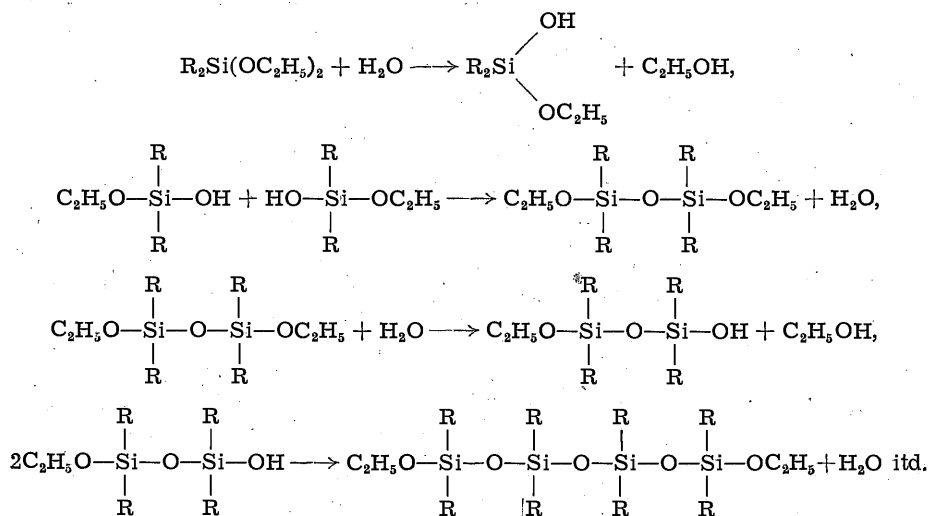
otrzymuje się przez działanie związkami cynko-, magnezo- lub litoorganicznymi na estry kwasu ortokrzemowego.



Alkiloalkoksylany są bezbarwnymi cieczami o przyjemnym kamforowym zapachu:

	Temperatura wrzenia °C	Gęstość (w 0°)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	153	0,840
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	156	0,875
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	158,5	0,921
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	178	—

Proces powstawania związków wysoko spolimeryzowanych z estrów kwasów alkilokrzemowych przebiega prawdopodobnie według następującego schematu:



Zwiększenie stosunkowej zawartości krzemu powoduje zwiększenie odporności polimerów na wysoką temperaturę, a wprowadzenie cięższych rodników alkilowych R zwiększa lepkość, elastyczność i trwałość.

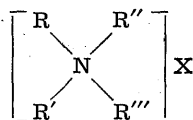
Możliwość praktycznego zastosowania takich polisiloksanów wskazał po raz pierwszy *A n d r i a n o w*, którego zasługą było również opracowanie metod ich otrzymywania.

STEREOIZOMERIA ZWIĄZKÓW Z ASYMETRYCZNYMI ATOMAMI NIEWĘGLOWYMI

Przestrzenne rozmieszczenie atomów w cząsteczce nasuwa przypuszczenie, że można oczekiwać asymetrii cząsteczek nie tylko w przypadku atomu węgla, lecz również w przypadku atomów innych pierwiastków, jeśli atomy te związane są z czterema różnymi atomami lub grupami. W tych przypadkach można również oczekiwać istnienia stereoizomerów będących antypodami optycznymi.

W rzeczywistości otrzymano izomeryczne (*P o p e*) związki szeregu pierwiastków w przypadku, kiedy w cząsteczce występowały cztery różne rodniki związane z jednym atomem danego pierwiastka.

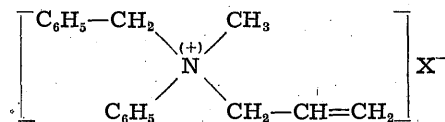
Na izomery optyczne udało się najpierw rozdzielić sole czwartorzędowych zasad amoniowych typu



(X oznacza chlorowec lub dowolną grupę zachowującą się analogicznie jak atom chlorowca).

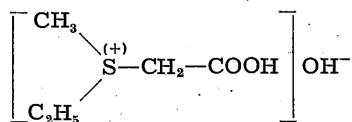
Czynnikiem powodującym aktywność optyczną tych związków jest niewątpliwie asymetria kationu czteropodstawionej grupy amoniowej.

Sole benzylofenylometyloalliloamoniowe

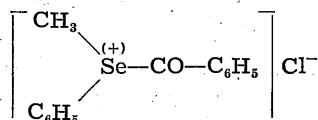


udało się rozdzielić na izomery optyczne po wprowadzeniu optycznie czynnego anionu, w szczególności po otrzymaniu soli powyższej zasady z optycznie czynnym kwasem *d*-kamforosulfonowym. Jak można było przypuszczać na podstawie założeń teoretycznych (str. 516), otrzymano dwie sole zupełnie odmienne. Po przeprowadzeniu ich w chlorki i jodki, za pomocą reakcji podwójnej wymiany, udało się otrzymać obydwie antypody optyczne tych soli, a z nich izomery samych zasad.

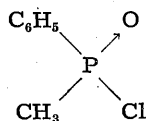
W analogiczny sposób udało się rozdzielić na dwa antypody optyczne zasadę sulfoniową



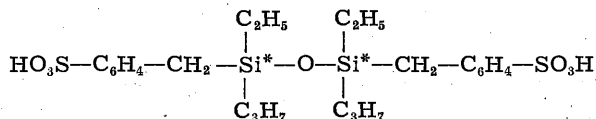
i pochodną seleniową



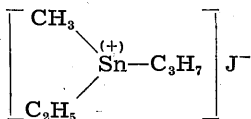
Jak już wspomniano (str. 299 i 300), aktywność optyczna związków sulfoniowych (i seleniowych) spowodowana jest rozmieszczeniem trzech podstawników przy atomie siarki na wierzchołkach trójkątnej podstawy czworościanu, którego czwarty wierzchołek zajmuje ten atom siarki. Taki układ powoduje asymetrię cząsteczki. Aktywność optyczna chlorków kwasów dwualkilofosfonowych jest prawdopodobnie wynikiem czworościennego rozmieszczenia czterech podstawników wokół atomu fosforu



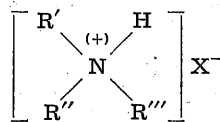
To samo odnosi się do optycznie czynnych związków krzemu



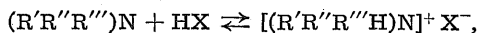
W przypadku asymetrycznego atomu cyny bardziej prawdopodobna jest struktura analogiczna do budowy związków sulfoniowych



W przeciwieństwie do kationów trójpodstawionych zasad sulfoniowych, zawierających optycznie czynne ugrupowanie $[(\text{R}'\text{R}''\text{R}''')\text{S}]$, aminy trzeciorzędowe, zawierające ugrupowanie $(\text{R}'\text{R}''\text{R}''')\text{N}$, nie występują jako antypody optyczne. Przyłączając np. kwas chlorowcowodorowy tworzą one związek amoniowy

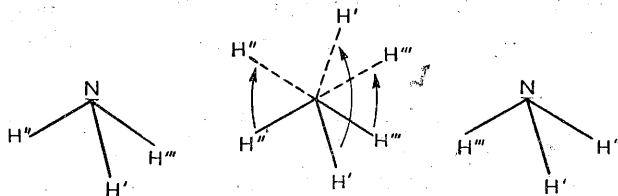


który powinien występować w dwóch antypodach optycznych. Jednakże wobec możliwości reakcji



podczas której następuje przyłączanie i odrywanie HX , w stanie równowagi powstaje jednakowa ilość odmian enancjomorficznych* kationu $[(R'R''R''')N]^+$. Wskutek tego aktywność optyczna takich soli jest nie-
możliwa.

U amin trzeciorzędowych $(R'R''R''')N$ powinna występować izomeria optyczna, ponieważ atom azotu i trzy związane z nim atomy węgla, należące do rodników R' , R'' , R''' , nie znajdują się w jednej płaszczyźnie. Ustalono doświadczalnie, że np. $(CH_3)_3N$ ma konfigurację piramidy trygonalnej z atomem azotu w wierzchołku i płaskimi kątami $CNC \cong 108^\circ$. Ten ostatni fakt oraz mała wartość momentu dipolowego (str. 87) trójmetyloaminy ($\mu = 0,6D$) świadczą jednak, że w tym przypadku piramida ma formę wydatnie spłaszczoną, wskutek czego możliwe jest jakby „uginanie się” piramidy w sposób podobny do wywracania się parasola i przechodzenie antypodów optycznych jednego w drugi.



Rys. 21.

W przypadku amoniaku tego rodzaju „uginanie się” lub „wywracanie” (rys. 21) zostało ściśle wykazane spektroskopowo, na podstawie rozszczepienia linii spektralnych.

Wyjaśnia to brak izomerii optycznej u amin drugo- i trzeciorzędowych o trzech różnych rodnikach alkilowych.

ZWIĄZKI METALOORGANICZNE

Związkami metaloorganicznymi nazywają się tylko takie związki spośród związków organicznych zawierających metal, w których atom metalu związany jest bezpośrednio z atomem węgla.

* Enancjomorficznymi nazywamy kryształy będące w takim do siebie stosunku, jak przedmiot do swego odbicia w lustrze.

Metale o wartościowości wyższej od jedności tworzą, oprócz związków metaloorganicznych pełnych, również i związki mieszane, w których atom metalu związany jest równocześnie z rodnikami organicznymi i mineralnymi. W ten sposób dwuwartościowy cynk może tworzyć związki $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ oraz CH_3ZnJ , trójwartościowy glin — trzy szeregi związków: $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$, CH_3AlCl_2 itd.

Odkrycie przez F r a n k l a n d a związków metaloorganicznych (1849 r.) odegrało bardzo dużą rolę w określeniu prawa wartościowości (str. 46). Łatwa lotność związków metaloorganicznych umożliwiła oznaczenie ich ciężarów cząsteczkowych na podstawie prężności par, a stąd i ciężarów atomowych różnych pierwiastków (np. glinu).

W późniejszym okresie związki metaloorganiczne nabrały bardzo ważnego znaczenia dzięki niezwyklej aktywności chemicznej wielu z nich.

Po udanych pracach B u t l e r o w a nad zastosowaniem związków cynkoorganicznych — do otrzymywania alkoholi trzeciorzędowych z chlorków kwasowych (str. 192) — syntezy za pomocą związków cynkoorganicznych i częściowo sodoorganicznych, odegrały olbrzymią rolę w sprawdzaniu wniosków wysnuwanych z teorii budowy. Metody te pozwoliły otrzymać wielką liczbę związków należących do różnych klas substancji organicznych.

Pod tym względem szczególnie duże znaczenie miały prace Z a j c e w a i W a g n e r a, uczniów B u t l e r o w a. Zajcew rozszerzył reakcję Butlerowa na ketony i otrzymał tą drogą alkohole trzeciorzędowe (str. 193). Wagner odkrył nowy sposób otrzymywania alkoholi drugorzędowych, polegający na reakcji związków cynkoorganicznych z aldehydami (str. 193). Następnie T i s z c z e n k o stosując do reakcji aldehyd mrówkowy i związki cynkoorganiczne otrzymał również alkohole pierwszorzędowe (str. 193). Obok wymienionych reakcji otrzymywania alkoholi, można przytoczyć jeszcze inną reakcję Zajcewa, a mianowicie: otrzymywanie alkoholi drugorzędowych przez działanie związków cynkoorganicznych na kwas mrówkowy (str. 193).

Po odkryciu łatwego sposobu otrzymywania mieszanych związków magnezoorganicznych (B a r b i e r, 1899) i opracowaniu warunków ich zastosowania do syntez organicznych (G r i g n a r d), zapoczątkowane przez Butlerowa stosowanie związków metaloorganicznych do syntez uzyskało jeszcze większe rozpowszechnienie.

Liczne późniejsze badania szeregu uczonych wykazały, że mieszane związki magnezoorganiczne (tzw. „związki Grignarda“) mogą mieć znacznie szersze zastosowanie w syntezie organicznej niż związki cynkoorganiczne. W chwili obecnej nie istnieją prawie takie substancje organiczne, których nie można by otrzymać za pomocą mieszanych związków magnezo-

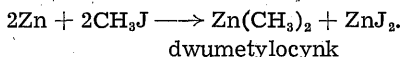
organicznych. Dzięki łatwości otrzymywania tych związków i ich stosowania syntezy takie są nadzwyczaj rozpowszechnione w praktyce laboratoryjnej.

Obecnie wielki wkład w dziedzinę badań związków metaloorganicznych wnieśli Niesmiejánow, Koczeszkow oraz ich uczniowie.

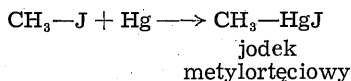
Ogólne metody otrzymywania

1. Działanie metali na chlorowcoalkany. Sposobem tym można otrzymać zarówno pełne, jak i mieszane związki metaloorganiczne.

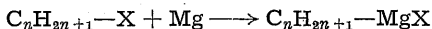
Działając cynkiem na chlorowcoalkany otrzymuje się początkowo mieszane, a następnie pełne związki metaloorganiczne



Działając rtęcią metaliczną otrzymuje się mieszany związek metaloorganiczny

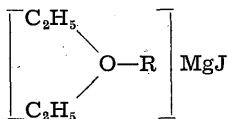


Magnez metaliczny z trudem działa na chlorowcoalkany, natomiast w obecności eteru reakcja przebiega nadzwyczaj łatwo i powstają mieszane związki magnezoorganiczne (halogenki alkilmagnezowe)

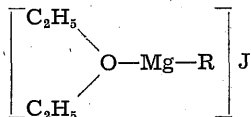


Przyjęte jest mniemanie, że eter jest katalizatorem powyższej reakcji. Czelincew* ustalił, że tę samą rolę mogą odgrywać również aminy trzeciorzędowe.

Halogenki alkilmagnezowe tworzą widocznie z eterami i aminami związki kompleksowe. Wzór oksoniowy, przypisywany tym związkom



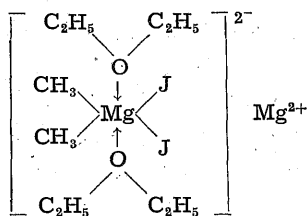
nie jest prawdopodobny i nie wyjaśnia szczególnej roli rodnika R w porównaniu z rodnikami etylowymi. Bardziej prawdopodobny jest wzór



jednakże produkty krystaliczne wydzielane z roztworów eterowych zawierają zazwyczaj dwie cząsteczki eteru na jedną cząsteczkę związku magnezoorganicznego: $\text{RMgX} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

* Włodzimierz Czelincew (1877—1947), docent, a następnie profesor uniwersytetu państwowego w Moskwie. Od 1917 był profesorem uniwersytetu w Saratowie.

Tierientjew badając metodą krioskopową roztwory eterowe jodku metylomagnezowego ustalił dla niego podwojony ciężar cząsteczkowy i zaproponował wzór koordynacyjny

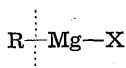


Schlenkowie (ojciec i syn) przytoczyli dość przekonujące dowody (1929 r.) na potwierdzenie założenia, że związki magnezoorganiczne tworzą w roztworach mieszaniny związków pełnych i mieszanych w stanie równowagi



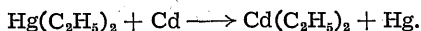
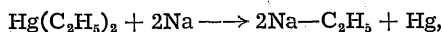
przy czym względne ilości obydwu rodzajów związków są różne dla związków zawierających różne rodniki.

Wszystkie reakcje roztworów eterowych związków magnezoorganicznych mogą być całkowicie wyjaśnione, jeżeli przyjmie się formalny wzór struktury



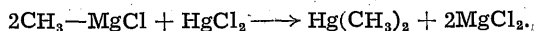
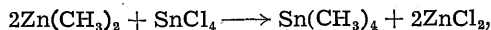
We wszystkich reakcjach, w których zachodzi rozerwanie cząsteczki i następne przyłączenie części cząsteczki do drugiego składnika reakcji, rozerwanie to następuje w miejscu oznaczonym linią kropkowaną.

2. Działanie metali na związki metaloorganiczne. Na skutek działania metalem na związki metaloorganiczne, szczególnie na związki rtęciowe, może zachodzić wypieranie jednego metalu przez drugi, np.:

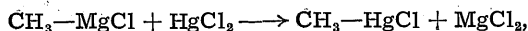


W reakcji tej metal należący do niższej grupy układu okresowego wypiera zazwyczaj metal należący do grupy wyższej, a metal o mniejszym ciężarze atomowym wypiera metale cięższe.

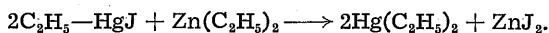
3. Działanie związków chlorowcowych innych metali na związki cynko- lub magnezoorganiczne. W reakcji tej następuje wymiana atomów chlorowca na rodniki alkilowe:



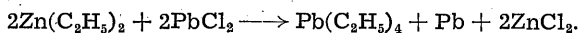
W razie niecałkowitej wymiany chlorowca na rodniki tworzą się mieszane związki metaloorganiczne



a w reakcji cynkoalkilów lub magnezoalkilów ze związkami mieszanymi mogą powstawać pełne związki metaloorganiczne



Na skutek działania chlorku ołowiuwego na cynkoalkile wydziela się ołów metaliczny i tworzy się związek metaloorganiczny ołowiu czterowartościowego

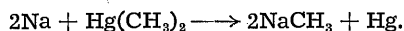


We wszystkich tych reakcjach chlorowiec wiąże się z metalem o mniejszym ciężarze atomowym.

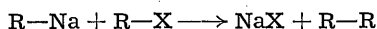
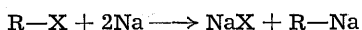
Związki organiczne metali pierwszej grupy

Związki te mają zazwyczaj postać bezbarwnych bezpostaciowych, czasem mikrokryształicznych proszków, nadzwyczaj łatwo ulegających utlenieniu. Na powietrzu gwałtownie się zapalają, często — wybuchowo. Z wodą reagują.

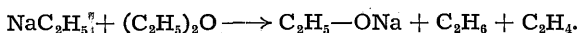
Sodoalkile można otrzymywać według reakcji



Jak wykazał Szorygin, sodoalkile są produktami przejściowymi w reakcjach Wurtza — Fittiga (patrz również t. II):



Sodoalkile reagują nawet z eterami, np.



Takie same własności i zachowanie jak związki sodoorganiczne wykazują związki litoorganiczne, które w ostatnich latach stosowane są zamiast związków magnezoorganicznych w tych przypadkach, kiedy potrzebny jest czynnik działający bardziej energicznie.

Spśród związków organicznych innych metali pierwszej grupy otrzymano związki potasu, cezu, rubidu, a nawet nadzwyczaj nietrwały związek miedzi jednowartościowej CuC_2H_5 .

Etylolit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ ma postać przezroczystych, sześciokątnych tabliczek, rozpuszczalnych w benzenie, o temp. topn. 95° .

Związki organiczne metali drugiej grupy

Metale drugiej grupy mogą tworzyć zarówno pełne, symetryczne związki metaloorganiczne, jak i związki mieszane. Te ostatnie są zazwyczaj substancjami nie dającymi się destylować, wykazującymi zdolność (np. magnez) do tworzenia związków krystalicznych z eterami. W grupie tej

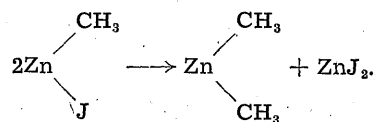
najważniejsze są mieszane związki magnezoorganiczne, stosowane do rozmaitych reakcji w postaci roztworów eterowych, oraz związki cynkoorganiczne.

Tablica 13

Cynkodwualkile

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Dwumetylo- cynk	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	-40	46	1,386 (w 10°)	—
Dwuetylo- cynk	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-28	118	1,245 (d_4^{20})	—
Dwupropylo- cynk	$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	—	146 48 (10 mmHg)	1,105 (d_4^{20})	1,4845 (w 20°)
Dwuizopropylo- cynk	$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	—	136	—	—
Dwuizobutylo- cynk	$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	—	166 55 (11 mmHg)	1,009 (d_4^{16})	1,4603 (w 16°)
Dwuizoamilo- cynk	$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$	—	102 (10 mmHg)	0,996 (d_4^{19})	1,4705 (w 19°)

Związki mieszane, np. $\text{CH}_3\text{—Zn—J}$, są substancjami stałymi. Przy próbach destylacji przechodzą one w symetryczne cynkodwualkile



Cynkodwualkile są bezbarwnymi, ciężkimi cieczami o odrażającym zapachu. Na powietrzu dymią, a następnie ulegają samozapaleniu.

Związki kadmoorganiczne są analogiczne do związków cynkoorganicznych. Na powietrzu jednak się nie zapalają, mimo że szybko ulegają utlenieniu.

Rtęcioorganiczne związki dwualkilowe są ciężkimi cieczami, destylującymi bez rozkładu, o nieprzyjemnym zapachu. Są to ciecze bardzo toksyczne i zachowują się jak typowe związki homeopolarne.

Tablica 14

Związki rtęcioorganiczne

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Dwumetylortęć	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$	92	3,085 (w 16,8)	1,5476 (w 16,8°)
Dwuetylortęć	$\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	159	2,469 (w 16,9)	1,5477 (w 16,9°)
Dwupropylortęć	$\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	81—84 (19 mmHg)	2,021	1,5170
Dwuizopropylortęć	$\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	119—121 (125 mmHg)	2,002	1,5263
Dwubutylortęć	$\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	116—118 (11 mmHg)	1,778	1,5057

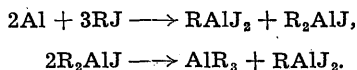
Mieszane związki rtęcioorganiczne przypominają do pewnego stopnia związki podobne do soli typu $[\text{R}-\text{Hg}]\text{X}$. Są to substancje krystaliczne o stosunkowo wysokich temperaturach topnienia:



Za pomocą reakcji podwójnej wymiany z halogenków metylortęciowych otrzymuje się wodorotlenek metylortęciowy CH_3HgOH (temp. topn. 97°) oraz azotan metylortęciowy $\text{CH}_3\text{HgONO}_2$ (temp. topn. 168° , z rozkładem) i siarczan metylortęciowy $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ (temp. topn. 155° , z rozkładem), które są zupełnie podobne do soli metali.

Związki organiczne metali trzeciej grupy

Związki te wykazują w pewnym stopniu takie same własności, jak związki metaloorganiczne metali drugiej grupy. Dla glinu znane są pochodne pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe (pełne):



Trójmetryloglin $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ jest cieczą o temp. wrz. 130° , zapalającą się na powietrzu. *Trójetylloglin* $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wrze w temp. 194° . Związki te łatwo tworzą produkty przyłączenia z eterem: $4\text{AlR}_3 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

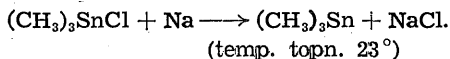
Ciekawe, że w związkach metalu ciężkiego, talu, powtarzają się do pewnego stopnia własności związków rtęci. O ile *trójetylotal* $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (żółta ciecz, wrząca w temp. 129°) zachowuje się, jak związek homeopolarny, o tyle mieszany chlorek dwuetylotalowy $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TlCl}$ (krystalizuje z wody w postaci płatków, rozkłada się nie topiąc się w temp. około 190°) jest raczej solą mocnej zasady $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TlOH}$.

Związki organiczne cyny i ołowiu

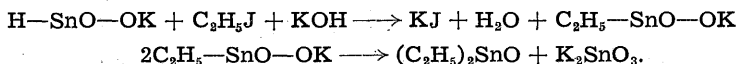
Wśród związków metaloorganicznych pierwiastków czwartej grupy układu okresowego najbardziej interesujące są związki cyny i ołowiu. Dla cyny znane są związki *czteroalkilocynowe*. Są to ciężkie, trujące ciecze. Związki czteroalkilocynowe i czteroalkilołowowe mają eteryczny, owocowy zapach o nieprzyjemnym „metalicznym” odcieniu, nie przez wszystkich łatwo odróżnianym.

Czterometrylcyna $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ wrze w temp. 78° , gęstość 1,314 (w 20°). *Czteroetylcyna* $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wrze w temp. 180° , gęstość 1,196 (w 20°).

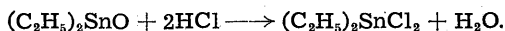
Przez chlorowcowanie związków czteroalkilocynowych lub przez przyłączenie chlorowcoalkanów do nienasyconych związków dwualkilocynowych otrzymuje się halogenki trójalkilocynowe, które są cieczami o ostrym, przykrym zapachu, np. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ (temp. wrz. 208° , gęstość 1,428 w 8°). Przez podwójną wymianę można z nich otrzymać np. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$, mocną zasadę o temp. topn. 43° , destylującą w temp. 272° . Redukując chlorek trójalkilocynowy sodem można otrzymać trójalkilocynę, np.



Przez alkilowanie cyninu potasowego (w roztworze) powstają np. produkty następujące:

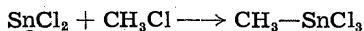


Działając kwasami na tlenek dwualkilocynowy można otrzymać krystaliczne dwuchlorki, dwujodki itp.

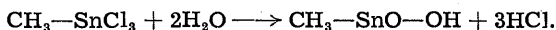


Dwuchlorek dwuetylocynowy topi się w temp. 85° , destyluje w 220° . Na skutek redukcji sodem daje on *dwuetylocynę* $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, która jest cieczą wrzącą w temp. 150° , z rozkładem. Dwuetylocynę można otrzymać również przez działanie halogenkiem alkilowym na stop cyny z sodem.

Działając halogenkami alkilowymi na chlorowcowe sole cynawe otrzymuje się trójlchlorki alkilocynowe, np.



Trójlchlorzek metylocynowy jest substancją krystaliczną, dymiącą w wilgotnym powietrzu; temp. topn. 43°. Hydroliza tego związku za pomocą wody może przebiegać w sposób następujący:



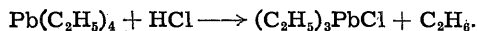
Spośród *związków ołowioorganicznych* najlepiej zbadane są pochodne czteroalkilowe PbR_4 i pochodne trójalkilowe PbR_3X , wykazujące własności zbliżone do własności soli.

Tablica 15

Związki ołowioorganiczne

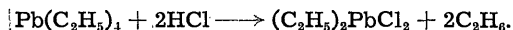
Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Czterometylołów	$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	110	1,9951	1,5120
Czteroetylołów	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	82 (13 mmHg)	1,6528	1,5195
Czteropropylołów	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$	126 (13 mmHg)	1,4419	1,5094
Czteroizopropylołów	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$	120,5 (14 mmHg)	1,4504	1,5223
Czterobutylołów	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$	—	1,323	1,5119

Przez ostrożne działanie bezwodnym chlorowodorem w roztworze alkoholowym, z pochodnych czteroalkilowych otrzymuje się chlorki, np.



Z chlorku trójetylołowiowego można otrzymać zasadę $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOH}$ (bezbarwne igły), octan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb—OOC—CH}_3$ (temp. topn. 160°) i in.

Podczas działania chlorowodoru na czteroetylołów w roztworze toluenu w temp. 90° następuje dalsze odrywanie się grup alkilowych

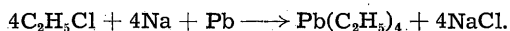


W czasie elektrolizy roztworów alkoholowych $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOH}$ powstaje na katodzie *sześcioetyłodwuołów* $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2$. Jest to ciężka ciecz (gęstość 1,94) destylująca z parą wodną.

W produkcji surowym otrzymywanym przez działanie chlorowcoalkanów na stopy sodu z ołowiem zawarte są, obok związków PbR_4 , prawdopodobnie związki PbR i PbR_3 , które często nazywane są nienasyconymi związkami ołowioorganicznymi.

W obecnych czasach *czteroetylołów* znalazł szerokie zastosowanie jako dodatek do paliw płynnych do silników czterotaktowych, w których zapalanie mieszanki następuje, gdy tłok znajduje się w określonym położeniu. Niewielki dodatek czteroetylołowiu (1—3 ml na 1 kg benzyny) polepsza znacznie jakość benzyny, usuwając zjawisko „stuku” w silniku, powstające na skutek przedwczesnego zapalania mieszanki pędnej. Czteroetylołów podwyższa liczbę oktanową benzyny (str. 172).

Czteroetylołów otrzymuje się na skalę przemysłową przez działanie chlorkiem etylu na stop sodu z ołowiem, wziętym w nadmiarze



Po zakończeniu reakcji powstały czteroetylołów destyluje się z masy poreakcyjnej z parą wodną. Podczas destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym czteroetylołów w znacznym stopniu ulega rozkładowi.

Czteroetylołów jest substancją bardzo trującą. Szczególnie niebezpieczne jest oddziaływanie niewielkich ilości czteroetylołowiu, które pozornie nie wywołują objawów chorobowych. Niebezpieczeństwo to wynika stąd, że w organizmie zachodzi nagromadzenie czteroetylołowiu i objawy poważnego zatrucia (porażenie układu nerwowego i in.) pojawiają się ze znacznym opóźnieniem. Czteroetylołów działa nie tylko przy wdychaniu jego par, lecz przenika również do organizmu przez skórę. Jest on szczególnie groźny jeszcze dlatego, że posiada słaby, mało charakterystyczny zapach metaliczno-owocowy, który nie zwraca na siebie uwagi.

Nadzwyczaj trujące są również niektóre pochodne czteroetylołowiu, takie jak $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$, otrzymywane działaniem czynników chlorujących. Ponieważ substancje te są praktycznie nielotne, niebezpieczeństwo zatrucia może powstać jedynie w przypadku ich rozpylenia.

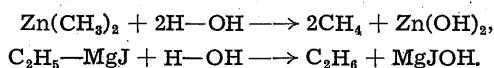
Niedawno otrzymano szereg związków metaloorganicznych metali ciężkich, w tej liczbie związki metali należących do okresów nieparzystych. Otrzymano związki miedzi, srebra, złota, chromu, żelaza, platyny i in. Własności tych związków różnią się bardzo od własności zwykłych związków metaloorganicznych. Oznaczają się one przeważnie dużą nietrwałością, nawet w zwykłej temperaturze.

Ciekawe są stosunkowo trwałe związki chromu cztero-, pięcio- i sześciowartościowego, typu R_3CrCl , R_4CrCl i R_5CrCl . Związek aromatyczny $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{CrOH}$ okazał się mocną zasadą.

Zastosowanie reakcji związków metaloorganicznych

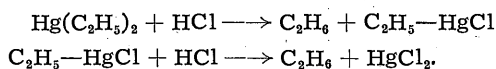
1. O t r z y m y w a n i e w ę g ł o w o d o r ó w n a s y c o n y c h .

a. Pod wpływem wody związki metaloorganiczne rozkładają się tworząc węglowodory nasycone:



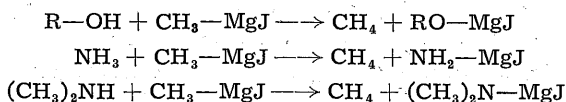
W ten sposób można przejść od chlorowcopochodnych do odpowiednich węglowodorów.

Związki rtęciowe są odporne na działanie wody, lecz rozkładają się pod wpływem kwasów:



Związki ołowiorganiczne są jeszcze trwalsze.

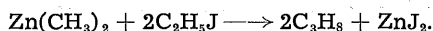
b. W reakcji halogenków alkilomagnezowych $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{MgX}$ z alkoholami, amoniakiem, aminami pierwszo- i drugorzędowymi, merkaptanami i innymi związkami zawierającymi ruchliwe atomy wodoru powstaje węglowodór nasycony, a reszta MgX wchodzi na miejsce ruchliwego atomu wodoru, np:



Mierząc ilość metanu wydzielonego w czasie reakcji można oznaczyć w reagującej substancji liczbę ruchliwych atomów wodoru.

Powyższa metoda oznaczania grup wodorotlenowych, aminowych, iminowych itp. w związkach organicznych, zaproponowana przez Czugaiewa (1905) i opracowana przez jego ucznia Cerewitinowa cieszy się ogólnym uznaniem; oddała niezliczone usługi przy wyjaśnieniu budowy różnych substancji (str. 201).

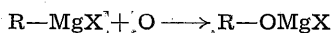
c. Działanie halogenków alkilowych prowadzi do otrzymania węglowodorów nasyconych (str. 159)



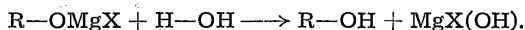
W reakcji wymiany chlorowca na alkil mogą brać również udział związki wielochlorowcowe



2. O t r z y m y w a n i e a l k o h o l i. Ponieważ związki cynkoorganiczne zapalają się same na powietrzu, można używać ich jedynie w atmosferze gazu obojętnego (wodór, azot, dwutlenek węgla). Mieszane związki magnezoorganiczne niezbyt energicznie utleniają się na powietrzu dając przy tym mieszane alkoholany

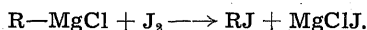


a następnie, pod wpływem wody — alkohole



W analogiczny sposób, przez działanie siarki można otrzymać mieszane merkaptyny R—SMgX , a po rozłożeniu ich wodą — merkaptany.

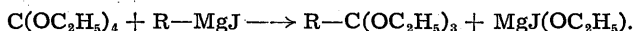
3. Otrzymywanie chlorowcoalkanów. Podczas działania chlorowców na związki metaloorganiczne otrzymuje się chlorowcoalkany



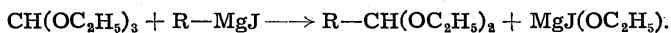
4. Reakcje z substancjami zawierającymi grupę karbonylową. Wiele reakcji związków cynko- i magnezoorganicznych ze związkami organicznymi zawierającymi grupę karbonylową zostało już omówionych wcześniej. Należy do nich zaliczyć: działanie dwutlenku węgla (nie reaguje z cynkoalkilami), prowadzące do powstawania kwasów (str. 262), reakcje z aldehydami, ketonami, kwasami i ich pochodnymi, prowadzące do powstawania alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych (str. 192) oraz niektóre reakcje z pochodnymi kwasów, które w wyniku dają aldehydy i ketony (str. 227).

5. Wymiana grupy alkoksylowej na alkil. Znane jest wiele reakcji związków metaloorganicznych polegających na wymianie na alkil grup $R-O$ (CH_3O — grupa metoksylowa, C_2H_5O — grupa etoksylowa, nazwa ogólna: grupy alkoksylowe $C_nH_{2n+1}O$).

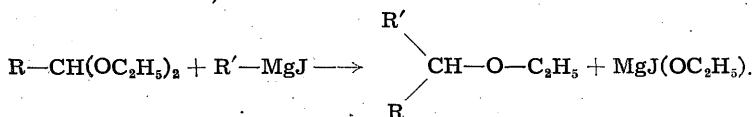
Działając związkami magnezoorganicznymi na ester kwasu ortowęglowego można otrzymać ortoestry kwasów tłuszczowych (Cziczibabin)



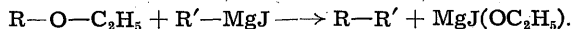
Przez działanie związków magnezoorganicznych na ortoestry kwasów tłuszczowych powstają acetale aldehydów i ketonów (Cziczibabin, Bodroux) (str. 228 i nast.)



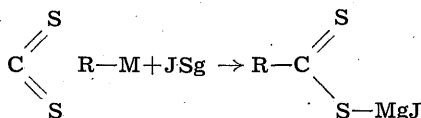
Działając związkami magnezoorganicznymi na acetale, otrzymuje się etery (Cziczibabin)

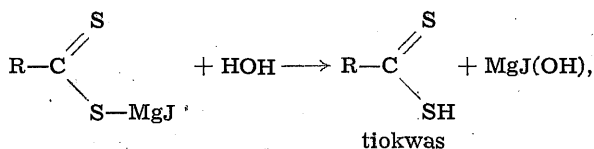


Z eterów można w ten sposób otrzymać węglowodory (Cziczibabin, Simonis)

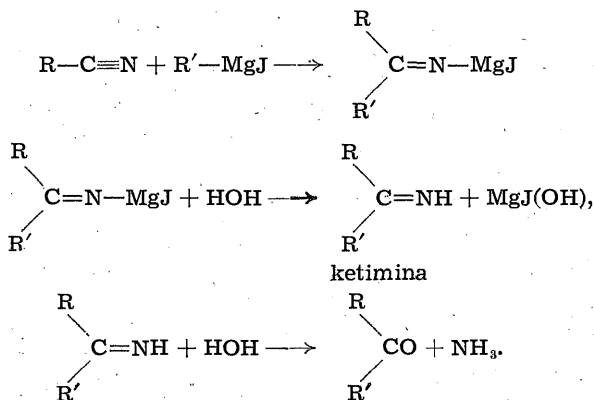


6. Przyłączanie do atomów siarki i azotu związków podwójnym i potrójnym wiązaniem. Analogicznie do reakcji z substancjami zawierającymi grupę karbonylową zachodzi przyłączanie do grupy $C=S$ (grupa tiokarbonylowa), np.:





oraz do podwójnego lub potrójnego wiązania przy atomie azotu, np:



7. Przejście jednych związków metaloorganicznych w drugie przez reakcję z halogenkami metali. Wyżej rozpatrzono już szereg reakcji prowadzących do otrzymania ze związków magnezo- lub cynkoorganicznych innych związków metaloorganicznych przez działanie chlorowcowych związków metali (str. 318) oraz otrzymywanie fosfin, arsyn, stybin i alkilobizmutów w rezultacie analogicznych reakcji (str. 309).

Przytoczone reakcje są tylko najprostszymi przykładami syntez substancji organicznych otrzymywanych za pomocą związków metaloorganicznych. Istnieje jeszcze wielka liczba reakcji prowadzących do otrzymywania pochodnych węglowodorów zarówno jedno, jak wielofunkcyjnych oraz o funkcjach mieszanych.

WĘGLOWODORY NIENASYCONE SZEREGU ALIFATYCZNEGO I ICH POCHODNE JEDNOFUNKCYJNE

WĘGLOWODORY SZEREGU ETYLENOWEGO (OLEFINY, CZYLI ALKENY)



Połączenie dwóch reszt dwuwartościowych CH_2 (rodnik *metylen*) prowadzi do powstania cząsteczki węglowodoru o wzorze empirycznym C_2H_4 . Jedyńemu znanemu węglowodorowi o takim składzie, zwanemu *etylenem*, przypisuje się zazwyczaj wzór strukturalny z tak zwanym *podwójnym wiązaniem*. Wzór ten oparty jest na hipotezie, że każdy z dwóch atomów węgla wykorzystuje nie jedną, lecz dwie wartościowości do związania się z drugim atomem.

Według współczesnych poglądów oznacza to, że w tworzeniu takiego wiązania między dwoma atomami węgla biorą udział nie dwa, lecz cztery elektrony wartościowości. W ten sposób rzeczywiście mamy dwukrotne powiązanie jąder atomowych ze sobą (patrz str. 58 i nast.).

Wiązanie takie wykazuje szereg cech szczególnych i jest przyczyną specjalnych, charakterystycznych własności związków zawierających podwójne wiązanie.

Główne cechy charakterystyczne podwójnego wiązania są następujące:

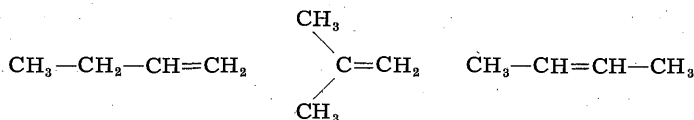
1) obydwa wiązania składowe, czyli mówiąc inaczej, obydwie pary elektronów nie są równocenne (wiązanie σ i wiązanie π);

2) obydwa te wiązania (obie pary elektronów) są stosunkowo sztywno rozmieszczone w przestrzeni względem siebie i wskutek tego ustalają położenie przestrzenne pozostałych czterech wiązań, należących do dwóch atomów węgla.

Począwszy od etylenu, jako od pierwszego członu szeregu, można w zwykły sposób, tj. przez kolejne zastępowanie atomów wodoru grupami metylowymi, wyprowadzić szereg homologiczny węglowodorów o wzorze ogólnym C_nH_{2n} , zwanych *węglowodorami szeregu etylenowego* lub *olefinami*.

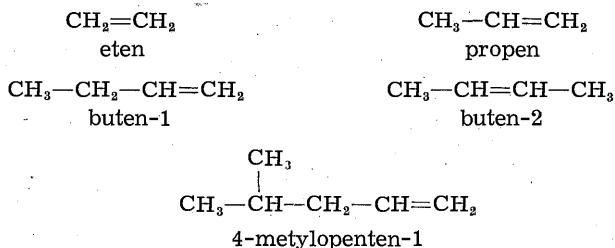
Pierwszy homolog etylenu — *propylen* C_3H_6 — może mieć jedynie budowę wyrażoną wzorem $CH_3-CH=CH_2$.

Homolog następny — *butylen* C_4H_8 — może już istnieć w trzech izomerycznych odmianach strukturowych:



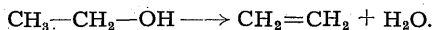
Słownictwo. Nazwy potoczne węglowodorów szeregu etylenowego tworzy się od nazw węglowodorów nasyconych o tej samej liczbie atomów węgla przez zmianę końcówki *-an* na końcówkę *-ylen*. Wyjątkiem z tej reguły jest jedynie nazwa węglowodorów C_5H_{10} — *amylene*. W celu różniczenia izomerów często stosuje się nazwy traktujące węglowodory szeregu etylenowego jako pochodne etylenu, w którym wodór zastąpiony został przez alkile, np. etyloetylen $CH_3-CH_2-CH=CH_2$, niesymetryczny dwumetyloetylen $(CH_3)_2C=CH_2$ (as-dwumetyloetylen), symetryczny dwumetyloetylen (sym-) $CH_3-CH=CH-CH_3$ itd.

Według słownictwa genewskiego nazwy węglowodorów szeregu etylenowego wyprowadza się od nazw węglowodorów nasyconych przez zmianę końcówki *-an* na *-en* i dodanie na końcu nazwy liczby wskazującej atom węgla, po którym następuje podwójne wiązanie, licząc od początku łańcucha,* np.:



Sposoby otrzymywania

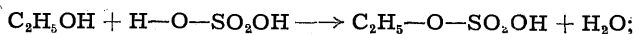
1. Oderwanie wody od alkoholi.



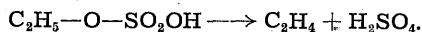
Oderwanie wody od alkoholi trzeciorzędowych i częściowo od drugorzędowych (str. 200) zachodzi łatwo przez zwykłe ogrzewanie. Jednak zazwyczaj alkohole ogrzewa się ze środkami odciągającymi wodę, jak np. z kwasem siarkowym, chłorkiem cynkowym lub innymi związkami chłorcowymi metali ciężkich (i niemetalu) i in.

* Liczbę oznaczającą położenie podwójnego wiązania umieszcza się albo na końcu nazwy węglowodoru, albo też przed tą częścią nazwy, która wskazuje na liczbę atomów węgla w głównym łańcuchu. Nazwy utworzone według tego drugiego sposobu dają się łatwiej deklinować.

Przez działanie kwasu siarkowego na alkohole otrzymuje się kwasy alkilosiarkowe, czyli kwaśne estry kwasu siarkowego

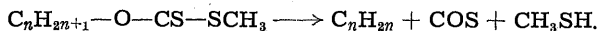


te ostatnie pod wpływem ogrzewania rozkładają się na węglowodór nienasycony i kwas siarkowy

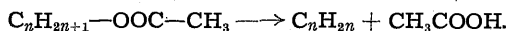


W analogiczny sposób ulega również rozkładowi wiele estrów kwasów organicznych, dlatego też niekiedy w celu otrzymania węglowodorów szeregu etylenowego ogrzewa się alkohole z bezwodnym kwasem szczawowym lub bursztynowym.

Szczególnie łatwo rozkładają się estry kwasów ksantogenowych* (C z u g a j e w)** według równania

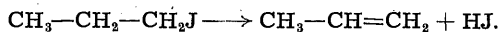


W ostatnich czasach duże zastosowanie w praktyce laboratoryjnej znalazł sposób otrzymywania olefin za pomocą pirolizy estrów kwasu octowego w temp. 400—500°.



Jednym z najdogodniejszych sposobów otrzymywania etylenu i jego najbliższych homologów jest przepuszczanie par alkoholu przez ogrzany tlenek glinowy lub torowy. Tlenek glinowy i torowy działają jako katalizatory. W wyższych temperaturach takie samo działanie katalityczne wykazują fosforan glinowy, glina (kaolin) i in.

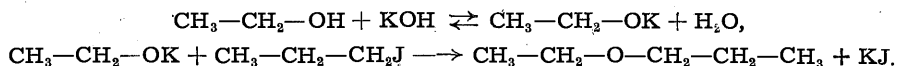
2. Oderwanie chlorowcowodorów od chlorowcoalkanów. Na skutek działania alkoholowych roztworów wodorotlenków alkalicznych na chlorowcoalkany następuje oderwanie kwasu chlorowcowodorowego od cząsteczki halogenku alkilowego (z wyjątkiem jodku metylu). Chlorowiec i wodór odrywają się od dwóch sąsiednich atomów węgla i powstaje węglowodór nienasycony, np.



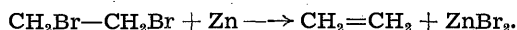
* Tak zwana reakcja ksantogenowa odegrała wielką rolę w badaniach szeregu terpenów oraz w otrzymywaniu poszczególnych olefin o ściśle określonym położeniu podwójnego wiązania.

** Lew Czugaiew (1873—1922) ukończył uniwersytet w Moskwie. W latach 1902—1909 był profesorem Moskiewskiej Wyższej Szkoły Technicznej. Od 1909 r. był kierownikiem katedry im. Mendelejewa na uniwersytecie w Petersburgu. Wykazał się wspaniałymi pracami w dziedzinie chemii terpenów. Następnie skupił swoje zainteresowanie na odcinku związków kompleksowych. Jest założycielem Państwowego Instytutu do Badań Platyny.

Obok węglowodorów szeregu etylenowego powstają przy tym (szczególnie z pierwszorzędowych związków chlorowcowych) również i eter, jako produkty następującej reakcji ubocznej



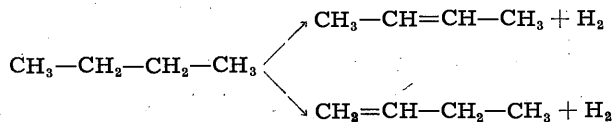
3. Oderwanie dwóch atomów chlorowca od sąsiednich atomów węgla. Wiązanie etylenowe powstaje również na skutek oderwania chlorowca od związków dwuchlorowcowych, w których atomy chlorowca związane są z dwoma sąsiednimi atomami węgla. Oderwanie chlorowca przeprowadza się zazwyczaj za pomocą metali, działając np. pyłem cynkowym na alkoholowy roztwór bromku etylenu



4. Oderwanie dwóch atomów chlorowca od jednego atomu węgla. Działanie metali na związki dwuchlorowcowe zawierające oba atomy chlorowca przy tym samym atomie węgla prowadzi do syntetycznego otrzymywania węglowodorów szeregu etylenowego

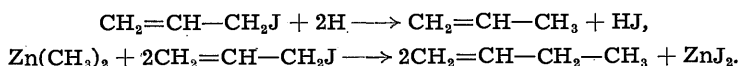


5. Katalityczne odwodornienie węglowodorów nasyconych. Reakcję przeprowadza się w temperaturach 400—600° nad katalizatorami mieszanymi, zawierającymi tlenki niektórych metali ciężkich (Cr_2O_3 i in.), np.

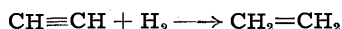


6. Rozerwanie wyższych węglowodorów z równoczesnym częściowym odwodornieniem. Są to procesy krakingu i pirolizy wyższych węglowodorów, gazowych i ciekłych składników ropy naftowej.

7. Synteza z związków pochodnych. Węglowodory szeregu etylenowego można otrzymać z innych klas związków zawierających już podwójne wiązanie, poprzez reakcje analogiczne do tych, które stosuje się w celu otrzymania węglowodorów parafinowych, np.:



8. Częściowe selektywne uwodornienie węglowodorów o potrójnym wiązaniu, np. wodorem w obecności palladu



Węglowodory szeregu etylenowego

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Etylen, czyli eten	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169,2	-103,8	0,570 (w temp. wrz.)	1,363 (w -100°)
Propylen, czyli propen	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	-185,2	-47,7	0,610 (w temp. wrz.)	1,3623 (w temp. wrz.)
Butyleny: buten-1 (α-butylen, etyloetylen)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-185,3	-6,3	0,630 (w -10°)	1,3777 (w -25°)
buten-2 (pseudobutylen, β-butylen, sym-dwumetyloetylen)	$\left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \\ \text{postać cis} \\ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{postać trans} \end{array} \right\}$	-138,9	3,5	0,644 (mieszanina izomerów w -10°)	—
izobutylen (2-metylopropen, asym-dwumetyloetylen)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-140,8	-6,9	0,631 (w -10°)	1,3796 (w -25°)
Amyleny: penten-1 (α-amylen, propyloetylen)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	-165,2	30,1	0,641	1,3715

penten-2 (β-amylen, sym-metyloetyloetylen	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right.$ postać <i>cis</i> $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right.$ postać <i>trans</i>	37,0	0,656	1,3822
2-metylobuten-1 (γ-amylen, 1-metylo-1-etyloetylen, asym. metyloetyloetylen)	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	31,2	0,650	1,3777
3-metylobuten-1, (α-izoamylen, izopropyloetylen)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	20,1	0,633 (w 15°)	1,3640
2-metylobuten-2, (β-izoamylen, trójmetyloetylen)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	38,6	0,662	1,3869
Heksyleny: heksen-1 (heksylen)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	63,5	0,673	1,3877
2-3-dwumetylobuten-2 (czterometyloetylen)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	73,2	0,703	1,4122
Heptyleny: hepten-1 (heptylen)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	93,6	0,697	1,3998
Oktyleny: okten-1 (oktylen)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	121,3	0,716	1,4090
2,4,4-trójmetylopenten-1	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	101,4	0,715	1,4086
2,4,4-trójmetylopenten-2	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	104,9	0,721	1,4160
Decen-1 (decylen)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2$	170,6	0,740	1,4215
Oktadecen-1 (oktadecylen)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}=\text{CH}_2$	179 (15 mmHg)	0,791 (w 18°)	1,4443

Własności fizyczne. Podobnie jak w szeregu homologicznym metanu, pierwsze człony szeregu etylenu są gazami. Począwszy od amylenu są to ciecze, a homologii wyższe w zwykłej temperaturze są ciałami stałymi, krystalicznymi. Węglowodory szeregu etylenowego mają większą gęstość niż odpowiednie węglowodory nasycone. Zdolność załamывania światła jest u olefin również większa niż u parafin. Molowe ciepła tworzenia węglowodorów szeregu etylenowego są w przybliżeniu o 40 kcal mniejsze niż dla odpowiednich węglowodorów nasyconych. Ciepło tworzenia samego etylenu z pierwiastków wynosi $-14,5$ kcal, czyli że etylen jest związkiem endotermicznym.

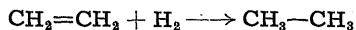
Własności chemiczne. Założenie, że w etylenie atomy węgla związane są podwójnym wiązaniem, prowadzi do wniosku, że węgiel w etylenie jest czterowartościowy i wartościowości jego są całkowicie wysycone. Z formalnego punktu widzenia węglowodory szeregu etylenowego są w równej mierze „nasycone“, jak węglowodory parafinowe, i naturalną nawet wydaje się myśl, że podwójne wiązanie między atomami węgla powinno je wiązać w sposób bardziej trwały niż wiązanie pojedyncze. Doświadczenie jednak wykazuje, że etylen i wszystkie związki zawierające podwójne wiązanie są związkami nienasyconymi, tj. nadzwyczaj aktywnymi chemicznie, przy czym w olbrzymiej większości reakcji biorą udział atomy węgla związane wiązaniem podwójnym. Poza tym alkeny wykazują szczególną skłonność do reakcji przyłączania elementów różnych cząsteczek do atomów podwójnie związanych, co w rezultacie prowadzi do powstania między nimi pojedynczego wiązania.

Na skutek działania pewnych bardzo energicznych czynników następuje rozpad cząsteczki alkenu, który zachodzi znacznie łatwiej w miejscu podwójnego wiązania niż pojedynczego.

Z tego względu wszystkie związki zawierające wiązania podwójne, jak również i potrójne, obejmuje się ogólną nazwą *związków nienasyconych*. Dla związków tych charakterystyczne są reakcje przyłączania, natomiast reakcje podstawiania są dla nich stosunkowo rzadkie.

I. Reakcje przyłączania

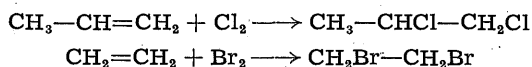
1. **Przyłączanie wodoru.** Przyłączanie wodoru prowadzi do powstawania węglowodorów nasyconych



Przyłączanie wolnego wodoru do związków szeregu etylenowego bez katalizatorów zachodzi tylko w wysokich temperaturach, w których często obserwuje się już rozkład cząsteczek substancji organicznych (reakcja samego etylenu w tych warunkach jest reakcją odwracalną). Znacznie łatwiej można osiągnąć przyłączenie wodoru działaniem środków redukujących, jak np. jodowodoru.

Najdogodniejszym sposobem jest przyłączanie wodoru w obecności katalizatorów. Katalizatorami są drobno sproszkowane metale grupy platyny. Sama platyna, a szczególnie pallad, działają już w zwykłej temperaturze (Fokin, Willstaetter). Duże znaczenie praktyczne miało odkrycie Sabatiera, który do tego celu zastosował sproszkowany nikiel w temp. 150—300° i w licznych pracach wykazał uniwersalność tego katalizatora dla wielu reakcji redukcji.

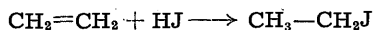
2. **Przyłączanie chlorowców.** Przez przyłączenie chlorowców otrzymuje się związki dwuchlorowcowe zawierające chlorowce przy dwóch sąsiednich atomach węgla:



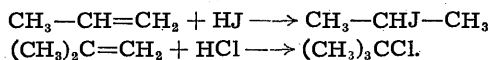
Najenergiczniej przyłącza się chlor, najtrudniej — jod. Przyłączanie bromu wykorzystuje się często jako *reakcję jakościową na podwójne i potrójne wiązanie*. Oznaką obecności podwójnego wiązania jest natychmiastowe odbarwienie kropli bromu, bez wydzielania gazowego bromowodoru.

3. **Przyłączanie chlorowcowodorów.** Do podwójnego wiązania łatwo przyłączają się również chlorowcowodory, przy czym najłatwiej przyłącza się jodowodor, a najtrudniej — chlorowodor.

Chlorowcoalkan pierwszorzędowy powstaje tylko przez przyłączenie chlorowcowodoru do samego etylenu



W innych przypadkach przyłączanie zachodzi przeważnie w ten sposób, że atom wodoru kieruje się do tego atomu węgla, który związany jest z większą liczbą atomów wodoru (do atomu węgla najbardziej „uwodornionego”), a atom chlorowca do atomu węgla o mniejszej liczbie atomów wodoru i dlatego otrzymuje się przeważnie chlorowcoalkany drugo- i trzeciorzędowe (reguła Markownikowa, patrz również str. 133).



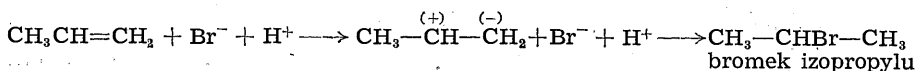
Przyłączanie (nawet chlorowodoru) zachodzi szczególnie łatwo w tych przypadkach, kiedy może powstać chlorowcoalkan trzeciorzędowy.

Przyłączanie do olefin innych związków niesymetrycznych typu H—X zachodzi zazwyczaj również zgodnie z regułą Markownikowa.

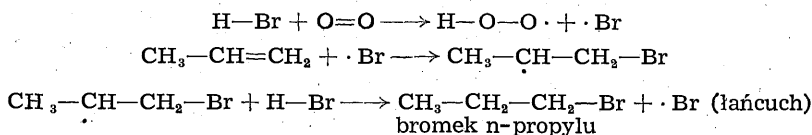
Przyłączanie H—Cl i H—J przebiega normalnie, zgodnie z regułą Markownikowa. W przypadku przyłączania H—Br zachowanie reguły Markownikowa zależy w znacznym stopniu od warunków reakcji, a przede wszystkim od obecności lub nieobecności tlenu lub związków o charakterze nadtlenu. W ostatnich latach szczegółowo badano reakcje przyłączania związków niesymetrycznych do olefin, z uwzględnieniem wpływu nadtlenu (Kharasch).

Niejednakowe zachowanie się H—Br w różnych warunkach tłumaczy się w sposób następujący.

a. W nieobecności nadtlenków (niekiedy wystarczy usunąć tlen; w innych przypadkach trzeba dodawać *antyutleniaczy*, jak np. hydrochinonu) reakcja przebiega normalnie, zgodnie z regułą Markownikowa, tj. anion X^- kieruje się do atomu węgla o najmniejszym zagęszczeniu elektronów (do atomu najmniej uwodornionego), np.

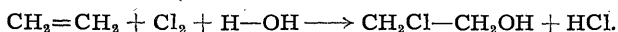


b. W obecności nadtlenków (w atmosferze zawierającej tlen lub przy dodaniu gotowych nadtlenków) zachodzi pobudzana przez nie reakcja łańcuchowa, prowadząca do przyłączenia HBr zgodnie z regułą Markownikowa:



Pod wpływem fluorowodoru olefiny zazwyczaj ulegają polimeryzacji. Fluorowódor przyłącza się jedynie do olefin podstawionych przez chlorowec.

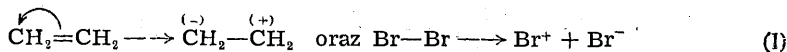
4. Tworzenie chlorowcohydryn. W reakcji olefin z wodnymi roztworami chlorowców zachodzi przyłączanie kwasów podchlorowcowych, prowadzące do powstawania chlorowcohydryn, ważnych produktów we współczesnej technologii syntezy organicznej, np.



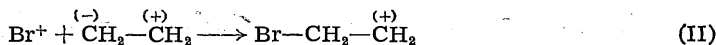
Jeżeli atomy węgla zawierają niejednakową liczbę atomów wodoru, to grupa hydroksylowa przyłącza się przeważnie do atomu węgla mniej uwodornionego.

Podane schematy reakcji oddają tylko końcowy wynik reakcji. W rzeczywistości przyłączanie chlorowców do podwójnego wiązania zachodzi w sposób znacznie bardziej skomplikowany. Prawdopodobnie mechanizm reakcji jest następujący.

Początkowo zachodzi aktywacja substratów*



Następnie węglowodór reaguje z dodatnim jonem bromu

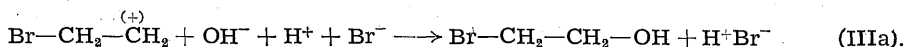


Później przyłącza się drugi, ujemny jon bromu



* Chlorowce wykazują w roztworach pewne przewodnictwo, np. w ciekłym SO_2 . Stopiony jod w temp. 140° wykazuje, na skutek dysocjacji, przewodnictwo rzędu od $2 \cdot 10^{-5}$ do $7 \cdot 10^{-5}$.

Jeżeli reakcja przebiega w roztworze wodnym, to trzecim stadium jest reakcja z udziałem jonów wody, prowadząca do powstawania chlorowcohydryny i kwasu chlorowcowodorowego



O takim mechanizmie reakcji świadczą następujące fakty:

a. W fazie gazowej reakcja między etylenem i chlorowcem praktycznie nie zachodzi. Reakcja przebiega na wewnętrznej powierzchni naczynia reakcyjnego, na szkłe. Jeżeli pokryje się szkło warstwą parafiny, to szybkość reakcji staje się nieznaczna. Oznacza to, że do zapoczątkowania procesu potrzebne są polarne katalizatory, proces nosi więc charakter jonowy.

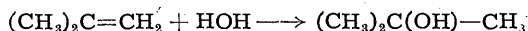
b. Kinetyka reakcji zależy od warunków panujących na powierzchni naczynia, lecz szybkość reakcji zmniejsza się zawsze w miarę wzrostu temperatury. Oznacza to, że reakcja przebiega poprzez stadium powstawania produktu nietrwałego w podwyższonej temperaturze, a nie przez bezpośrednie łączenie się składników.

c. Jeżeli reakcja przebiega w roztworach wodnych, to zachodzą jednocześnie dwie reakcje (III i IIIa). Względna wydajność dwubromoetanu powinna być tym większa, im większe jest stężenie anionów bromu w roztworze. W rzeczywistości dodanie do roztworu bromku potasu (tj. K^+ i Br^-) powoduje wzrost wydajności $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ i zmniejszenie się ilości $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Jod w postaci zawiesiny w roztworze soli kuchennej daje ze związkami szeregu etylenowego związki o składzie $\text{JCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$. Oznacza to, że w ostatnim stadium

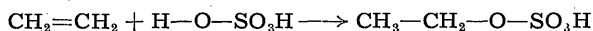
reakcji nastąpiło przyłączenie anionu chloru do produktu o składzie $\text{JCH}_2-\overset{(+)}{\text{CH}_2}$, ponieważ jod w żadnym przypadku nie mógł wyprzeć chloru z soli kuchennej.

5. P r z y ł ą c z a n i e w o d y. Przyłączanie wody prowadzi do powstawania alkoholi. W tym przypadku również atom wodoru kieruje się do najbardziej uwodornionego atomu węgla, a grupa hydroksylowa do atomu węgla o mniejszej ilości atomów wodoru, np.:



tak że otrzymuje się alkohole drugo- lub trzeciorzędowe.

Przyłączanie wody może zachodzić pod wpływem kwasu siarkowego, chlorku cynkowego i podobnych katalizatorów. W przypadku kwasu siarkowego powstaje najpierw kwas alkilosiarkowy

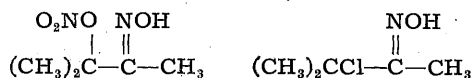


który po hydrolizie daje alkohol.

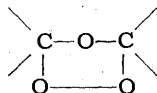
Reakcje te umożliwiają przeprowadzenie związków pierwszorzędowych w drugo- lub trzeciorzędowe. A mianowicie odcinając wodę od alkoholu propylowego pierwszorzędowego można otrzymać propylen ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$), z którego przez przyłączenie cząsteczki wody powstaje alkohol drugorzędowy (izopropylowy). Analogiczne przemiany możliwe są w następstwie oderwania i przyłączenia chlorowcowodorów.

6. P r z y ł ą c z a n i e t l e n k ó w a z o t u i c h l o r k u n i t r o z y l u. Węglowodory szeregu etylenowego wykazują zdolność do przyłączania wyższych tlenków azotu oraz chlorku nitrozyłu NOCl . Często powstają przy tym produkty krysta-

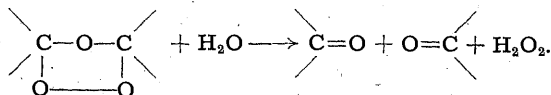
liczne, o składzie $C_nH_{2n}N_2O_3$, $C_nH_{2n}N_2O_4$ i $C_nH_{2n}NOCl$. W pierwszych dwóch typach związków atomy azotu połączone są częściowo bezpośrednio z węglem, a częściowo za pośrednictwem tlenu (estry kwasu azotowego lub azotawego). W związkach trzeciego typu atom azotu związany jest bezpośrednio z węglem. Trójmetryloetylen z N_2O_4 i $NOCl$ daje np. związki o następującej budowie:



7. **Przyłączanie ozonu.** Ozon przyłącza się do węglowodorów szeregu etylenowego tworząc tzw. *ozonki* o następującej budowie:



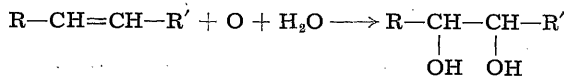
Ozonki są zazwyczaj substancjami silnie wybuchowymi. Przez rozkład wodą rozpadają się w miejscu poprzedniego podwójnego wiązania i tworzą aldehydy i ketony



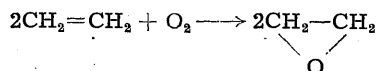
Budowa powstałych aldehydów i ketonów pozwala wyciągać wnioski dotyczące budowy węglowodorów szeregu etylenowego. Reakcja ozonowania stosowana jest bardzo często do tego celu.

II. Reakcje utleniania. Wiele węglowodorów szeregu etylenowego wykazuje zdolność do powolnego utleniania się na powietrzu. Na ogół związki te są bardzo wrażliwe na działanie środków utleniających, które prawie zawsze atakują podwójne wiązanie.

Podczas ostrożnego działania nadmanganianu potasowego w roztworze alkalicznym w miejscu podwójnego wiązania przyłącza się atom tlenu oraz cząsteczka wody i otrzymuje się alkohole dwuwodorotlenowe, czyli glikole (Wagner*), np.

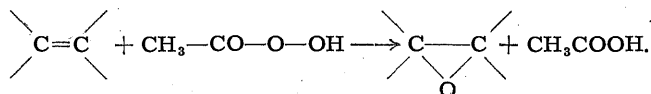


W temperaturze 150—350° niższe olefiny w fazie gazowej utleniają się powietrzem w obecności katalizatorów (srebro, złoto) tworząc *tlenki olefin*, np.



* Jegor Jegorowicz Wagner (1849—1904) w 1874 r. ukończył uniwersytet w Kazaniu. W latach 1882—1886 był profesorem Instytutu Rolniczego w Nowej Aleksandrii. Od 1886 r. był profesorem Uniwersytetu Warszawskiego. Szczególne znaczenie miały jego prace w dziedzinie chemii terpenów oraz opracowane przez niego reakcje otrzymywania alkoholi.

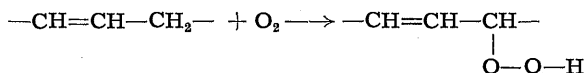
Tlenki tworzą się również w roztworach przez działanie nadkwasów organicznych (reakcja Prileżajewa), np.



Na skutek energiczniejszego działania środków utleniających na węglowodory szeregu etylenowego łańcuch węglowy ulega rozerwaniu w miejscu podwójnego wiązania i w zależności od budowy węglowodoru wyjściowego powstają albo kwasy organiczne, albo ketony i produkty ich dalszego utlenienia. Tak np. trójmetyloetylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ulega rozerwaniu tworząc aceton i kwas octowy, a węglowódor $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ daje dwa kwasy: $\text{R}-\text{COOH}$ i $\text{R}'-\text{COOH}$. Z tego względu reakcje utleniania są często stosowane do określania budowy związków nienasyconych.

Utlenianie nadmanganianem potasowym w środowisku obojętnym lub alkalicznym stosuje się jako reakcję jakościową na wiązania wielokrotne (roztwór nadmanganianu odbarwia się natychmiast i wydziela się brunatny dwutlenek manganu).

Reakcje utleniania węglowodorów szeregu etylenowego przebiegają łatwo z czteroocetanem ołowiu i bezwodnikiem osmowym. Podwójne wiązanie ulega przy tym rozerwaniu i powstają glikole o tej samej liczbie atomów węgla. W reakcjach utleniania tlenem lub powietrzem w fazie ciekłej, wbrew poprzednim pojęciom, utlenieniu ulega nie podwójne wiązanie, lecz sąsiedni atom węgla i jako pierwsze produkty utlenienia powstają przy tym nadtlenowe związki nienasycone:

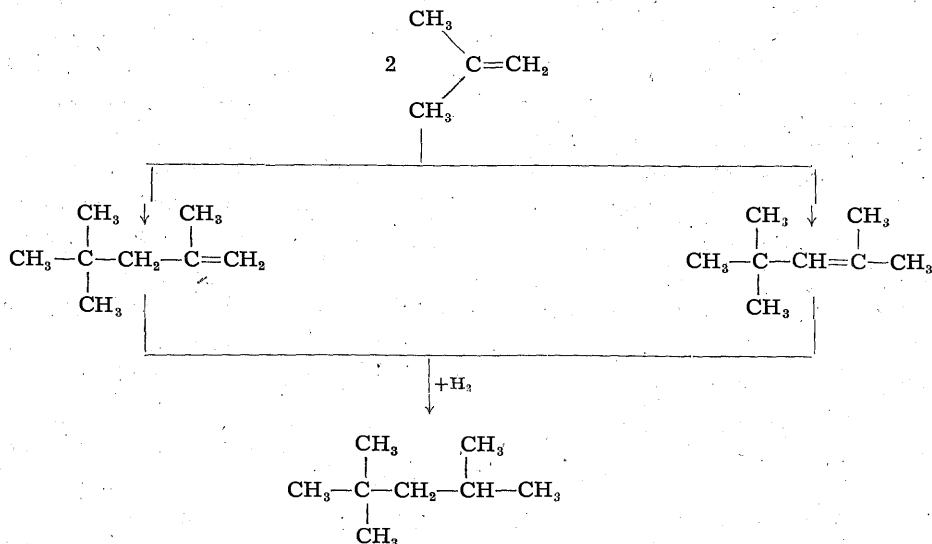


III. Izomeryzacja. Pod wpływem różnych katalizatorów (kwasy, chlorek cynkowy i in.), szczególnie przy ogrzewaniu, często następuje przesunięcie podwójnego wiązania w łańcuchu węglowym (czasem przesunięciu ulegają również alkile) i powstają węglowodory izomeryczne. Na przykład w czasie przepuszczania izopropyluetyleny $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ nad tlenkiem glinowym ogrzanym do 530° około 80% węglowodoru przechodzi w trójmetyloetylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

IV. Polimeryzacja. Pod wpływem różnych czynników kondensujących (kwas siarkowy, chlorek cynkowy, fluorek boru i in.) może nastąpić połączenie dwóch lub kilku cząsteczek węglowodorów szeregu etylenowego. Na przykład butylen C_4H_8 daje węglowodory C_8H_{16} , $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ itd.

Badania Butlerowa nad polimeryzacją izobutyleny C_4H_8 pod wpływem kwasu siarkowego wykazały, że powstają przy tym głównie dwa

produkty: *dwuizobutylen* C_8H_{16} i *trójizobutylen* $C_{12}H_{24}$. Dwuizobutylen (temp. wrz. $101-102^\circ$) jest mieszaniną dwóch izomerów: niżej wrzącego, 2,4,4-trójmetylopentenu-1, i wyżej wrzącego, 2,4,4-trójmetylopentenu-2. Mieszanina ta odgrywa obecnie ważną rolę w syntezie *izooktanu* — składnika paliwa do silników spalinowych, o liczbie oktanowej 100. Przez uwodornienie oba izomery przechodzą w 2,2,4-trójmetylopentan (izooktan)

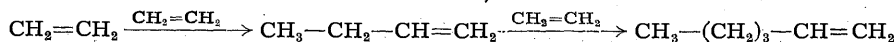


Trójizobutylen jest cieczą wrzącą w granicach $140-185^\circ$, która zawiera również kilka składników.

S. Lebediew wykazał, że z produktów polimeryzacji izobutyleny można wydzielić szereg polimerów o składzie $(C_4H_8)_n$, włącznie do heptameru $C_{28}H_{56}$, i że polimeryzacja postępuje dalej, co najmniej do $n = 15$ (ciężar cząsteczkowy równy 840).

Sam etylen ulega polimeryzacji pod wpływem katalizatorów tylko w wysokiej temperaturze. Pod dużym ciśnieniem polimeryzacja idzie łatwiej. Powstaje przy tym skomplikowana mieszanina węglowodorów o wzorze ogólnym C_nH_{2n} , a w warunkach szczególnych powstaje wielkocząsteczkowy polimer $(CH_2)_n$ — *polietylen* (politen).

Pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych etylen polimeryzuje, według podanego wyżej schematu Butlerowa, tworząc butylen i heksylen



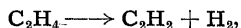
Bardziej szczegółowo o polimeryzacji olefin patrz str. 371 i nast.

Etylen C_2H_4 . Poza ogólnymi sposobami otrzymywania, etylen otrzymuje się zawsze podczas suchej destylacji rozmaitych substancji organicznych. Występuje zazwyczaj w gazie świetlnym. W temp. 0° woda rozpuszcza 0,25 objętości etylenu, alkohol — 3,59 objętości.

Etylen jest trwały w przybliżeniu do temp. 350°. Powyżej tej temperatury zaczyna się rozkładać na metan i acetylen



W wyższej temperaturze etylen rozkłada się na acetylen i wodór



a w jeszcze wyższej na węgiel i wodór.

Dawniej etylen nazywano również gazem oleistym, ponieważ z chlorem daje oleisty chlorek etylenu („olej chemików holenderskich“). Stąd też powstała nazwa węglowodorów szeregu etylenowego — *olefiny*.

Etylen i jego najbliższe homologi, otrzymywane razem z etylenem w procesach pirolizy i krakingu ropy naftowej oraz jej ciężkich frakcji, są surowcem wyjściowym w produkcji przemysłowej syntetycznego etanolu, izopropanolu, acetonu, różnych alkilobenzenów, butadienu (do syntezy kauczuku) itd.

Płomień tlenowo-etylenowy używany jest do spawania metali (str. 350). Etylen stosuje się do narkozy przy operacjach chirurgicznych. Wreszcie używany jest do przyspieszania dojrzewania owoców, do czego wystarcza nieznaczna zawartość etylenu w powietrzu.

Propylen C_3H_6 otrzymuje się łatwo w laboratorium przez przepuszczanie par alkoholu propylowego lub izopropylowego nad tlenkiem glinowym w temp. 280—400°. Z gazowych produktów przerobu ropy naftowej wyodrębnia się go w postaci mieszaniny z propanem.

Znaczne ilości propylenu zużywa się do otrzymywania wysokooktanowego dodatku do paliw (kumen, czyli izopropylobenzen). Jest on również surowcem w produkcji acetonu (poprzez alkohol izopropylowy) i w syntezie gliceryny (str. 434 i nast.).

Butyleny C_4H_8 są częścią składową butano-butylenowej frakcji gazów pochodzących z przeróbki ropy naftowej. Mieszanina ta w stanie skroplonym używana jest często jako dodatek do „zimowych“ gatunków benzyny (tj. używanych w chłodnych porach roku).

Izobutylen wyodrębnia się zazwyczaj z frakcji butano-butylenowej za pomocą 58—60%-owego kwasu siarkowego. Butyleny z łańcuchem normalnym nie ulegają prawie przy tym ekstrakcji. Izobutylen przeprowadza się w izooktan (str. 172 i 340) oraz poddaje się polimeryzacji w niskiej temperaturze, w celu otrzymania polimerów wielkocząsteczkowych (*poliizobutylen*).

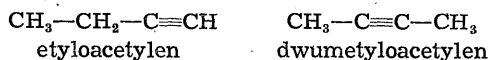
Frakcję normalnych butanów i butylenów poddaje się w przemyśle katalitycznemu odwodornieniu w temp. 500—600° w obecności katalizatorów zawierających tlenki chromu i glinu. Powstaje przy tym butadien — jedna z substancji wyjściowych służących do otrzymywania syntetycznego kauczuku.

Amyleny C_6H_{10} można otrzymać przez odwodnienie alkoholi amylo-
wych pochodzących z oleju fuzlowego (np. za pomocą $ZnCl_2$). Występują
one w najniższej wrzącej frakcji eteru naftowego, otrzymywanego podczas
krakingu i pirolizy ropy naftowej.

WĘGLOWODORY SZEREGU ACETYLENOWEGO (ALKINY)



Cząsteczka C_2H_2 składa się z dwóch trójwartościowych rodników CH
(rodnik *metylidyn*). Węglowodorowi o takim składzie, zwanemu *acetyle-*
nem, przypisuje się wzór $CH\equiv CH$, z *potrójnym wiązaniem* między ato-
mami węgla. Pierwszy homolog acetylenu $CH_3-C\equiv CH$ nazywa się
metyloacetylenem lub *allilenem*. Homolog następny — *krotonylen* C_4H_6 —
może istnieć w postaci dwóch izomerów:

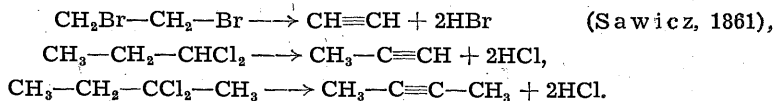


Węglowodory o składzie C_5H_8 nazywają się *walerylenami*.

Według słownictwa genewskiego wiązanie potrójne oznacza się koń-
cówką *-in* lub *-yn*. Acetylen nazywa się *etynem*, następne homologi: *pro-*
pyn-1, *butyn-2* itd.

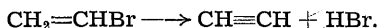
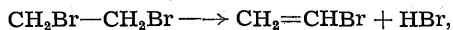
W tworzeniu potrójnego wiązania biorą udział trzy pary elektronów
wartościowości. Należy tu również podkreślić, że pary te nie są równocen-
ne. Jedna z nich jest tego samego typu, co w zwykłym pojedynczym wią-
zaniu (σ) $C-C$, pozostałe dwie pary należą do drugiego typu, podobnie jak
druga para w wiązaniu podwójnym. Są to elektrony wiązania π (str. 115).

Sposoby otrzymywania. Najczęstszy sposób otrzymywania węglowo-
dorów szeregu acetylenowego polega na działaniu alkoholowymi roztwo-
rami wodorotlenków alkalicznych na dwuchlorowcowe pochodne węglo-
wodorów nasyconych, w których obydwa atomy chlorowca znajdują się
przy dwóch sąsiednich atomach lub przy tym samym atomie węgla



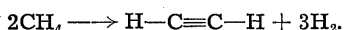
Pierwsza z powyższych reakcji jest równocześnie reakcją otrzymywa-
nia węglowodorów szeregu acetylenowego z węglowodorów szeregu etyle-
nowego, ponieważ związki dwuchlorowcowe pierwszego typu otrzymuje
się zazwyczaj przez przyłączenie chlorowców do węglowodorów nienasy-
conych o podwójnym wiązaniu (str. 328 i nast.). Substancjami wyjścio-
wymi do otrzymywania związków dwuchlorowcowych drugiego typu są
aldehydy i ketony (str. 183 i 233).

Oderwanie chlorowcowodoru może zachodzić w dwóch stadiach. W pierwszym etapie powstają chlorowcopochodne węglowodorów szeregu etylenowego:



Z węglowodorów szeregu etylenowego można więc również otrzymać węglowodory o wiązaniu potrójnym.

Sam acetylen może powstawać podczas krakingu (termicznego lub elektrotermicznego) metanu i bardziej złożonych węglowodorów, prowadzonego w wysokiej temperaturze



Homologi acetyleny można otrzymywać przez alkilowanie pochodnych sodowych acetyleny halogenkami alkilowymi (str. 346), np.

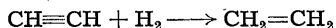


Własności fizyczne. Dla temperatur wrzenia węglowodorów szeregu acetylenowego obserwuje się te same prawidłowości, co w innych szeregach homologicznych. Gęstości i współczynniki załamania światła są większe niż u węglowodorów szeregu etylenowego, zaś ciepła tworzenia — mniejsze.

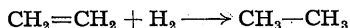
Własności chemiczne. Węglowodory szeregu acetylenowego są w jeszcze wyższym stopniu nienasycone niż węglowodory szeregu etyleny. Reakcje przyłączania przebiegają w nich często w dwóch fazach. Początkowo powstają związki o podwójnym wiązaniu, które następnie przechodzą w związki nasycone.

I. Reakcje przyłączania

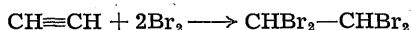
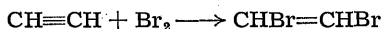
1. **Przyłączanie wodoru.** Na skutek przyłączenia jednej cząsteczki wodoru do potrójnego wiązania powstaje węglowódor szeregu etylenowego



Reakcja zachodzi łatwo w obecności palladu jako katalizatora. Przez dalszą redukcję otrzymuje się węglowódor nasycony



2. **Przyłączanie chlorowców.** Do potrójnego wiązania przyłączają się również chlorowce tworząc dwupodstawione chlorowcopochodne węglowodorów szeregu etylenowego (przyłączenie jednej cząsteczki chlorowca) lub czteropodstawione chlorowcopochodne węglowodorów nasyconych (przyłączenie dwóch cząsteczek chlorowca*):

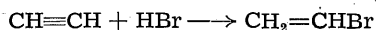


* Przyłączanie chloru do acetyleny należy przeprowadzać ze szczególną ostrożnością w celu uniknięcia niebezpiecznych wybuchów.

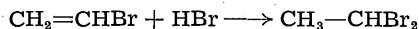
Węglowodory szeregu acetylenu

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Acetylen (etyń)	$H-C\equiv C-H$	-81,8	-83,6	0,565 (w temp. wrz.)	—
Allilen (metyloacetylen, propyn)	$CH_3-C\equiv CH$	-102,7	-23,3	0,670 (w temp. wrz.)	1,3747 (w temp. wrz.)
Krotonyleny:					
butyn-1 (etyloacetylen)	$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	-122,5	8,5	0,678 (w 0°)	1,3962 (w 0°)
butyn-2 (dwumetyloacetylen)	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	-82,3	27,0	0,691	1,3921
Waleryleny:					
pentyn-1 (propyloacetylen)	$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	-98,0	39,7	0,691	1,3852
pentyn-2 (metyloetyloacetylen)	$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$	-101,0	56,1	0,710	1,4039
3-metylobutyn-1 (izopropyloacetylen)	$CH_3-CH(CH_3)-C\equiv CH$	—	28	0,665	—
Heksyn-1	$CH_3-(CH_2)_3-C\equiv CH$	-132,0	71,4	0,716	1,3984
Heptyn-1	$CH_3-(CH_2)_4-C\equiv CH$	-80,9	99,8	0,733	1,4084
Oktyn-1	$CH_3-(CH_2)_5-C\equiv CH$	-79,5	126,3	0,746	1,4159
Decyn-1	$CH_3-(CH_2)_7-C\equiv CH$	-36,0	182,2	0,792 (w 15°)	1,4330
Oktadecyn-1	$CH_3-(CH_2)_{15}-C\equiv CH$	28,0	180,0 (15 mm Hg)	0,870	1,4545

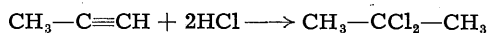
3. Przyłączanie chlorowcowodorów. Przyłączenie jednej cząsteczki chlorowcowodoru prowadzi do jednochlorowcowych pochodnych etylenu



Przyłączenie drugiej cząsteczki chlorowcowodoru daje dwupodstawione pochodne etanu

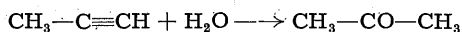
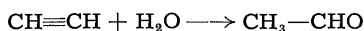


W reakcji tej wodór przyłącza się do najbardziej uwodornionego atomu węgla i otrzymuje się związek zawierający obydwa atomy chlorowca przy tym samym atomie węgla

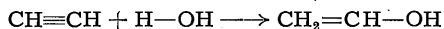


Sposób ten umożliwia przejście od związków o dwóch atomach chlorowca związanych z sąsiednimi atomami węgla, przez węglowodory szeregu acetylenowego, do związków o dwóch atomach chlorowca przy tym samym atomie węgla. Od związków otrzymywanych z aldehydów, np. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ można przejść do związków odpowiadających ketonom: $\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$.

4. Przyłączanie wody. Woda łatwo przyłącza się do węglowodorów szeregu acetylenu pod wpływem różnych katalizatorów. Szczególnie łatwo zachodzi przyłączanie w obecności soli rtęciowych w roztworze kwasu siarkowego (K u c z e r o w, 1881). Z acetylenu powstaje przy tym aldehyd octowy, a z jego homologów — ketony:

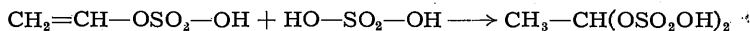
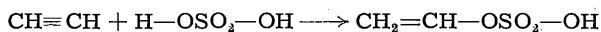


Podczas przyłączania wody początkowo powstaje prawdopodobnie alkohol nienasycony, np.

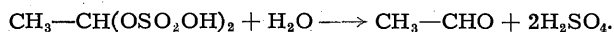


który następnie ulega izomeryzacji na aldehyd (str. 396).

Zaproponowano również nieco inny schemat reakcji Kuczerowa:



(zgodnie z regułą Markownikowa)

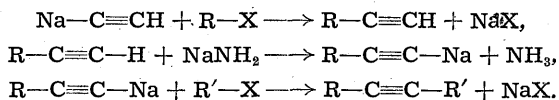


II. Reakcje podstawienia

1. Tworzenie acetylenków. Bardzo charakterystyczną własnością acetylenu i jego homologów typu $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ jest zdolność do podstawiania atomu wodoru znajdującego się przy potrójnym wiązaniu przez metale. Przez działanie sodu lub amidku sodowego na acetylen mogą

powstawać dwa związki: $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ i $\text{NaC}\equiv\text{CNa}$. Z allilenu otrzymuje się tylko jeden związek $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CNa}$.

Przez działanie chlorowcoalkanów na tego rodzaju pochodne sodowe można syntetyzować jedno- i dwupodstawione pochodne acetyleny:

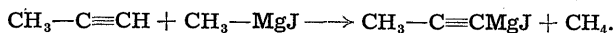


Acetylenki srebra i jednowartościowej miedzi otrzymuje się bardzo łatwo, przepuszczając węglowodory szeregu acetylenowego przez amoniakalne roztwory tlenku srebrowego lub tlenku miedziowego. Związek srebrowy ma skład: C_2Ag_2 . Związek miedziawy otrzymany przez przepuszczanie acetyleny przez amoniakalny roztwór tlenku miedziowego ma skład $\text{C}_2\text{HCu}\cdot\text{Cu}(\text{OH})$, po wysuszeniu zaś — C_2Cu_2 . Związki srebrowe mają bardzo słabe żółte zabarwienie, a związki miedziawe są barwy czerwonej. Związki te wydzielają pod wpływem kwasu solnego (lub jeszcze łatwiej przy ogrzewaniu z cyjankiem potasowym) wolne węglowodory.

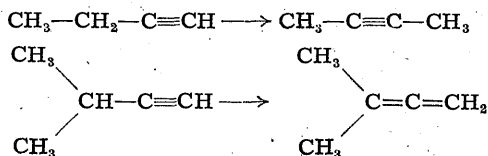
Reakcja ta służy do wykrywania węglowodorów szeregu acetylenowego mających przy potrójnym wiązaniu atom wodoru oraz do wydzielania ich w stanie czystym z mieszanin z innymi węglowodorami.

Acetylenki srebra i miedzi w stanie suchym wybuchają od uderzenia, tarcia, iskry itd. W stanie wilgotnym są one niewrażliwe na impulsy mechaniczne.

2. Tworzenie związków magnezooorganicznych. W reakcji jodku metylomagnezowego z pochodnymi acetyleny zawierającymi atom wodoru przy potrójnym wiązaniu powstają związki magnezooorganiczne węglowodorów szeregu acetylenowego (Jocicz)



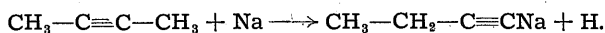
III. Izomeryzacja. Bardzo ciekawe są przemiany izomeryczne węglowodorów szeregu acetylenowego, odkryte przez Faworskiego*, np.:



* Aleksy Faworski (1860—1945), członek Akademii Nauk; bohater pracy socjalistycznej; ukończył uniwersytet w Petersburgu w r. 1882; uczeń Butlerowa; twórca jednej z największych szkół chemików-organików; autor podstawowych badań nad chemią związków nienasyconych. Syntezy oparte na acetylenie, jako na materiale wyjściowym, opracowane przez Faworskiego i jego szkołę mają wielkie znaczenie przemysłowe.

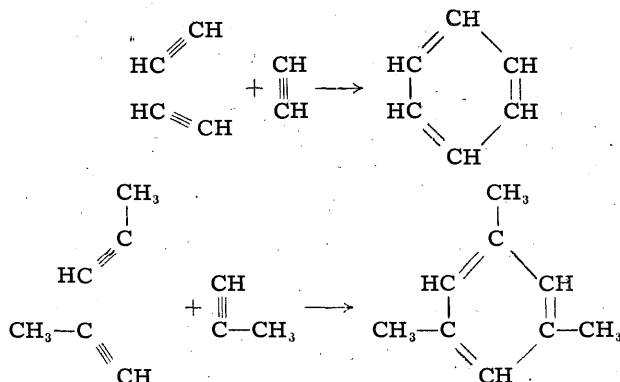
Przemiany te zachodzą podczas ogrzewania węglowodorów z alkoholowymi roztworami alkaliów.

Podczas ogrzewania węglowodorów szeregu acetylenowego z metalicznym sodem obserwuje się przemiany odwrotne — węglowodory symetryczne przechodzą w niesymetryczne



IV. Utlenianie. Węglowodory szeregu acetylenowego są jeszcze bardziej wrażliwe na działanie środków utleniających niż pochodne etylenu. Podczas utleniania najczęściej zachodzi rozerwanie łańcucha węglowego w miejscu potrójnego wiązania.

V. Polimeryzacja. Polimeryzacja węglowodorów szeregu acetylenowego zachodzi łatwo. Często powstają przy tym węglowodory o trzykrotnie większym ciężarze cząsteczkowym należące do węglowodorów aromatycznych. Sam acetylen w temperaturze ciemnego żaru przechodzi w benzen. Metyloacetylen pod wpływem kwasu siarkowego może przechodzić w symetryczny trójmetylobenzen (mezytylen)

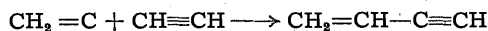


Zjelinski i Kazanski wykazali, że tworzenie benzenu z acetylenu przebiega w łagodniejszych warunkach i nadzwyczaj łatwo nad węglem aktywowanym, tak że taka metoda otrzymywania benzenu może zyskać znaczenie praktyczne pod warunkiem łatwej dostępności i niskiej ceny acetyleny.

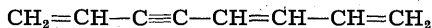
Newland i jego współpracownicy odkryli nowy, bardzo ciekawy typ polimeryzacji acetyleny, zachodzącej pod katalitycznym wpływem soli miedziowych. Pierwszym produktem polimeryzacji jest tu *winyloacetylen* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, który jest najprostszym węglowodorem zawierającym jednocześnie wiązanie podwójne i potrójne.

W ZSRR reakcję tę badali Zjelinski i Klebanski.

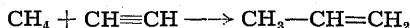
Powstawanie winyloacetyleny tłumaczy się połączeniem cząsteczek dwóch tautomerycznych form acetyleny (patrz niżej)



Podczas dalszej polimeryzacji powstaje izomer benzenu, węglowodór C_6H_6 , o budowie *dwuwinyloacetylenu* $CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$, a następnie węglowodór C_8H_8 , który prawdopodobnie ma budowę następującą:



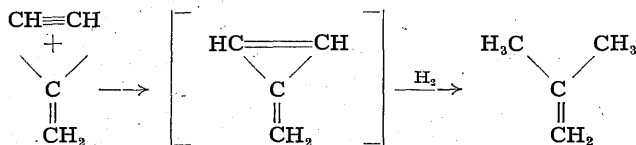
Acetylen pod wpływem różnych katalizatorów może łączyć się z metanem, tworząc propylen



Reakcja ta opisana jest tylko w literaturze patentowej.

W temperaturze 200—300° w obecności sproszkowanej miedzi metalicznej acetylen polimeryzuje na tzw. *kupren* $(CH)_x$. Jest to lekki, bezpościowy, jasnożółty proszek, którego woda nie zwilża. Jest nierozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach i ma prawdopodobnie bardzo duży ciężar cząsteczkowy. Ze względu na bardzo małe przewodnictwo cieplne kupren może służyć jako doskonały środek izolacyjny.

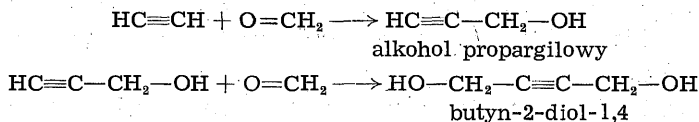
Pietrow obserwował ciekawą przemianę acetyleny, zachodzącą w czasie uwodorniania pod ciśn. 20 atm. nad katalizatorem niklowym zawierającym chlorek cynkowy



Głównym produktem reakcji jest izobutylen. Reakcję tę Pietrow nazwał polimeryzacją.

O polimeryzacji acetyleny prowadzącej do powstawania dużych pierścieni, np. cyklooktatetraenu, patrz t. II.

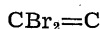
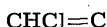
VI. Przyłączanie węglowodorów szeregu acetylenowego do aldehydów i ketonów. Pod niewielkim ciśnieniem, w obecności mieszanych katalizatorów, zawierających oprócz miedzi np. bizmut, acetylen wykazuje zdolność do przyłączania aldehydów. W reakcjach z formaldehydem (w roztworze wodnym) powstają alkoholowe pochodne acetyleny:



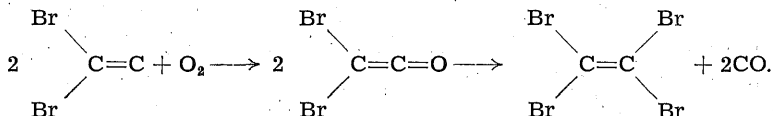
W analogiczny sposób mogą przebiegać syntezy i z innymi alkoholami.

Przyłączenia acetyleny do ketonów pod wpływem sproszkowanego wodorotlenku potasowego dokonał po raz pierwszy Faworski.

Tautomeria acetyleny i jego pochodnych. Już w r. 1897 Nef wyraził przypuszczenie, że chlorowcopodstawione pochodne acetyleny nie mają budowy odpowiadającej zwykłemu wzorowi acetyleny, lecz wzorowi niesymetrycznemu, w którym atom węgla jest dwuwartościowy:



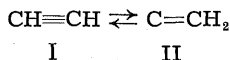
Podstawą do wysnucia takiego wniosku była ich wielka nietrwałość, ostry zapach i działanie trujące, przypominające cyjanowodór (str. 293), gdy tymczasem pochodne homologów acetyleny, jak np. $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—Cl}$ nie są trujące i mają zapach słodkawy. Dwubromoacetylen C_2Br_2 jest trujący, ma zapach izonitrylów i podczas ogrzewania łatwo utlenia się tlenem powietrza, tworząc czterobromoetylen i tlenek węgla. Można to wyrazić schematem



Jako produkt przejściowy powstaje w reakcji związek o budowie podobnej do ketenów (str. 398).

Szereg innych reakcji również przemawia za tym, że oba atomy bromu w dwubromoacetylenie związane są z tym samym atomem węgla. Jeżeli do dwubromoacetyleny przyłączy się jodowodór i produkt przyłączenia utleni kwasem azotowym, to powstaje kwas dwubromoocetowy $\text{CHBr}_2\text{—COOH}$. Produkt przyłączenia jodowodoru do dwubromoacetyleny ma więc prawdopodobnie wzór $\text{CBr}_2\text{=CHJ}$, a sam dwubromoacetylen wzór $\text{CBr}_2\text{=C}$.

Badania nad ciepłem właściwym acetyleny doprowadziły Ingolda — Wosterwooda do wniosku, że acetylen stanowi mieszaninę odmian tautomerycznych* — acetyleny (I) i izoacetyleny (II) (wg Nefy — acetylidenu) — w stanie równowagi

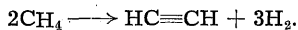


W temperaturze zwykłej mieszanina zawiera około 1% $\text{C}=\text{CH}_2$, w wysokiej — zawartość ta wzrasta. Jednakże wniosków Ingolda — Wosterwooda nie można uważać za całkowicie potwierdzone.

Acetylen C_2H_2 powstaje podczas suchej destylacji wielu substancji organicznych i jest stałym składnikiem gazu świetlnego pochodzenia węglowego. Odkryty został przez Davy'ego w r. 1836. Szczegółowych badań nad acetylenem i jego związkami dokonał Berthelot (1860).

Acetylen powstaje w czasie ogrzewania, do wysokich temperatur, najprostszych węglowodorów — metanu, etanu i etylenu. Przez redukcję acetylen łatwo przechodzi w etylen i etan.

Termiczny kraking metanu lub kraking w łuku elektrycznym daje gazy bogate w acetylen

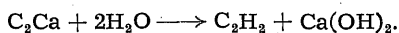


Bardzo duże znaczenie historyczne miała synteza acetyleny z pierwiastków, dokonana przez Berthelota, ponieważ była to pierwsza bezpośrednia synteza prostego węglowodoru, z którego można było otrzymać szereg bardzo ważnych związków organicznych (alkohol, kwas octowy, aceton i in.). Berthelot stwierdził, że kiedy tworzy się łuk elektryczny między

* Możliwe, że pochodne chlorowcowe acetyleny tworzą również mieszaninę tautomerycznych pochodnych acetyleny i izoacetyleny.

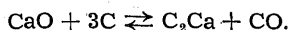
elektrodami węglowymi w atmosferze wodoru, to wodór łączy się z węglem. W temperaturze około 2500° (jak się później okazało, reakcja zaczyna się powyżej 1700°) tworzy się: 3,7% acetylenu, około 1,2% metanu i ślady etanu.

Obecnie acetylen otrzymuje się z produkowanego w olbrzymich ilościach węgla wapniowego C_2Ca o budowie $\begin{array}{c} \text{C} \\ ||| \\ \text{C} \end{array} \text{Ca}$, zwanego potocznie *karbidem*, przez działanie wodą



Reakcję tę odkrył W ö h l e r już w roku 1862, lecz zastosowanie praktyczne znalazła ona dopiero po upływie trzydziestu lat.

Węgiel wapnia otrzymuje się przez stapianie wapna palonego z węglem w piecu elektrycznym



Reakcja ta jest odwracalna.

Węgiel wapnia w stanie czystym jest białą substancją, nie wykazującą zupełnie własności wybuchowych, którymi odznacza się większość metalicznych pochodnych acetylenu.

Powstawaniu acetylenu z pierwiastków towarzyszy znaczne pochłanianie ciepła (-58 kcal/mol), dlatego w czasie spalania acetylenu wydzielą się olbrzymia ilość ciepła (313 kcal/mol). Z tego powodu mieszaniny acetylenu z powietrzem są nadzwyczaj łatwo palne. Ponadto granice wybuchowości tych mieszanin są bardzo szerokie, od 3 do 82% acetylenu, gdy tymczasem mieszaniny powietrza z gazem świetlnym są wybuchowe tylko przy zawartości 5—28% gazu świetlnego.

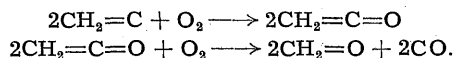
Acetylen będąc związkiem endotermicznym jest substancją wybuchową, lecz pod ciśnieniem atmosferycznym może wybuchać tylko pod wpływem detonatorów. Natomiast pod zwiększonym ciśnieniem, zwłaszcza w stanie ciekłym lub stałym, wybuchu nadzwyczaj łatwo.

Wiele pochodnych metalicznych acetylenu, szczególnie pochodne srebra, rtęci i miedzi, ma również silne własności wybuchowe.

W obecnych czasach acetylen znajduje szerokie zastosowanie, które w przyszłości prawdopodobnie znacznie jeszcze wzrośnie.

Ponieważ mieszanina acetylenu z powietrzem pali się jasnym płomieniem, acetylen używany jest czasami do oświetlenia.

Tlen utlenia acetylen w temp. 300° , tworząc aldehyd mrówkowy i tlenek węgla. Jako produkt przejściowy powstaje prawdopodobnie keten (str. 398):



Zastosowanie acetylenu do spawania metali oparte jest na tym, że podczas spalania acetylenu, związku endotermicznego, w powietrzu wdmuchi-

wanym do płomienia powstaje temperatura, w której łatwo topi się wiele metali. Wykorzystuje się to np. do spawania szyn, blachy stalowej i in. Za pomocą wąskiego płomienia acetylenowo-tlenowego można ciąć belki stalowe i inne przedmioty stalowe. W miejscu zetknięcia z płomieniem, metal utlenia się i powstające tlenki ulegają stopieniu.

Acetylen ma własności narkotyczne, z tego względu po oczyszczeniu od domieszek stosowany jest do narkozy podczas operacji chirurgicznych.

Acetylen znajduje olbrzymie zastosowanie w przemysłowych syntezach chemicznych (szczegółowo patrz str. 416 i nast.).

Do celów technicznych acetylen otrzymywany jest bezpośrednio z karbidu w miarę zapotrzebowania lub też dostarczany w butlach stalowych, w których przechowywany jest w stanie rozpuszczonym w acetonie pod ciśn. 12—15 atm. Butlę napełnia się masą porowatą, absorbującą roztwór acetyleny. W tych warunkach aceton rozpuszcza około 300 objętości acetyleny. Próby przechowywania ciekłego acetyleny w butlach zostały zaniechane z powodu licznych wybuchów.

WĘGLOWODORY Z DWOMA PODWÓJNYMI WIĄZANIAMII (ALKADIENY)

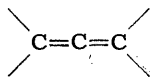


Taki sam skład, jak węglowodory szeregu acetylenowego mają węglowodory z dwoma podwójnymi wiązaniami, z których najprostszy jest węglowodór C_3H_4 o budowie $CH_2=C=CH_2$, zwany *allenem*. Homolog następny C_4H_6 może istnieć w postaci dwóch izomerów, z których metyloallen $CH_3-CH=C=CH_2$ jest bezpośrednim homologiem allenu; w drugim izomerze podwójne wiązania rozdzielone są wiązaniem pojedynczym. Węglowodór ten, o budowie $CH_2=CH-CH=CH_2$, znany jest pod nazwą *dwuwinyłu* (rodnik $CH_2=CH-$ nazywa się *winylem*), *erytrelu* lub, zgodnie ze słownictwem genewskim, *butadienu-1,3*.

Według słownictwa genewskiego, nazwy związków zawierających dwa albo trzy podwójne lub potrójne wiązania mają końcówki: *-dien*, *-trien*, *-diin* lub *-triin* itd., którymi zastępuje się końcówkę *-an* w nazwach odpowiednich węglowodorów nasyconych.

Podwójne wiązania mogą być jeszcze bardziej oddalone od siebie niż w butadienie-1,3, np. w heksadienie-1,5 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, zwanym również *duallilem* (od nazwy rodnika *allilu* $CH_2=CH-CH_2-$).

Węglowodory zawierające ugrupowanie

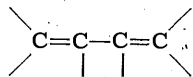


Tablica 18

Węglowodory z dwoma wiązaniami podwójnymi

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Propadien (allen)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	-136,1	-34,3	0,662 (w temp. wrz.)	1,4168 (w temp. wrz.)
Butadien-1,2 (metyloallen)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	—	10,3	0,676 (w 0°)	1,4206 (w 1°)
Heksadien-1,2	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	—	78	0,720 (w 17°)	1,4298 (w 17°)
Butadien-1,3 (dwuwinyl)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-108,9	-4,5	0,658 (w 0°)	1,4295 (w -25°)
Pentadien-1,3 (piperylen)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-87,5	42,0	0,676	1,4301
2-Metylobutadien-1,3 (izopren)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	-146,1	34,1	0,681	1,4219
2,3-Dwumetylobutadien-1,3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	-76,0	68,7	0,726	1,4390
2,5-Dwumetyloheksadien-2,4 (dwu- izokrotyl)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	14,8	134,5	0,762	1,4781
Pentadien-1,4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-148,3	26,1	0,661	1,3888
Heksadien-1,5 (dwaallil)	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-140,7	59,4	0,692	1,4040

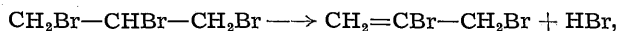
nazywają się dienami ze *skumulowanymi* podwójnymi wiązaniami; węglowodory z ugrupowaniem



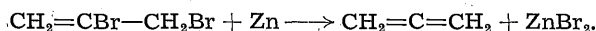
nazywają się dienami ze *sprzężonymi* podwójnymi wiązaniami; jeżeli podwójne wiązania są jeszcze bardziej od siebie oddalone, wówczas mówi się o dienach z *izolowanymi* podwójnymi wiązaniami.

Sposoby otrzymywania i własności węglowodorów z dwoma podwójnymi wiązaniami, czyli tzw. *węglowodorów dienowych*, są na ogół podobne jak w przypadku olefin. Podwójne wiązania mogą powstawać lub reagować albo równocześnie, albo kolejno. Własności szczególne, w porównaniu z olefinami, wykazują tylko węglowodory ze sprzężonymi podwójnymi wiązaniami (patrz niżej oraz str. 126 i nast.).

Allen $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, czyli propadien, można otrzymać z 1,2,3-trójbromopropanu $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$. Podczas ogrzewania tego ostatniego ze stałym wodorotlenkiem potasowym odrywa się jedna cząsteczka bromowodoru i tworzy się dwubromopropylen



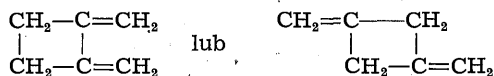
z którego przez działanie pyłu cynkowego powstaje allen



Allen jest gazem skraplającym się w temp. -34° . W odróżnieniu od swojego izomeru, metyloacetylenu $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, allen nie tworzy osadów z amoniakalnymi roztworami chlorku miedziawego lub tlenku srebrowego. Allen może przyłączać jedną lub dwie cząsteczki bromu, tworząc początkowo dwubromopropylen, a dopiero później 1,2,2,3-czterobromopropan $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$. Przez przyłączenie do allenu dwóch cząsteczek bromowodoru powstaje $\text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$, tj. taki sam produkt, jaki tworzy izomer allenu — metyloacetylen. Przyłączając wodę allen, podobnie jak metyloacetylen, tworzy aceton $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Allen i jego homologi wykazują dużą skłonność do polimeryzacji.

Przez ogrzewanie allenu pod ciśnieniem w temp. 140° powstają węglowodory $(\text{C}_3\text{H}_4)_2$, $(\text{C}_3\text{H}_4)_3$, $(\text{C}_3\text{H}_4)_4$ i in. Pierwszy z nich, tj. węglowódor o dwukrotnie większym ciężarze cząsteczkowym niż allen, ma prawdopodobnie budowę cykliczną (S. Lebediew)



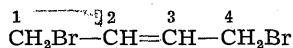
Dwuwinyl (butadien-1,3) i homologi. Butadien-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ i jego homologi odgrywają najważniejszą rolę wśród węglowodorów, o dwóch podwójnych wiązaniach, zarówno z punktu widzenia teoretycz-

nego, jak i praktycznego. Jako związki o podwójnych wiązaniach sprzężonych, węglowodory te wykazują szereg cech szczególnych w porównaniu z innymi związkami izomerycznymi.

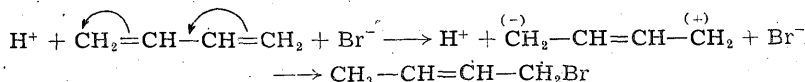
Dwuwinyl i jego homologi można otrzymywać za pomocą tych samych reakcji, które prowadzą do otrzymywania najprostszych węglodorów szeregu etylenowego, z tą naturalnie różnicą, że w tym przypadku powinno powstawać nie jedno, lecz dwa podwójne wiązania. Ponadto dzięki temu, że układ podwójnych wiązań sprzężonych jest często bardziej trwały niż układy zawierające inne ugrupowania podwójnych wiązań, węglowodory o wiązaniach sprzężonych tworzą się niejednokrotnie w procesach pirogenetycznych oraz, na skutek przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych (str. 65) w takich reakcjach, kiedy powinny powstawać ich izomery.

Węglowodory o wiązaniach sprzężonych, wykazując zdolność do zwykłych reakcji węglodorów szeregu etylenowego, wyróżniają się jednocześnie pod względem chemicznym pewnymi własnościami charakterystycznymi.

Nadzwyczaj ważną cechą szczególną związków o wiązaniach sprzężonych jest ich zdolność do tworzenia — na skutek przyłączania dwóch jednowartościowych atomów lub rodników — produktów przyłączenia nie do dwóch *sąsiednich* atomów węgla, połączonych podwójnym wiązaniem (w położeniu 1 i 2), lecz do dwóch *skrajnych* atomów węgla układu sprzężonego (1 i 4). Powstaje przy tym wiązanie podwójne między dwoma atomami *środkowymi* (2 i 3). Thiele ustalił, że przyłączenie cząsteczki bromu do dwuwinylu prowadzi do powstania dwubromku o budowie

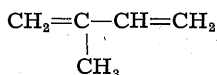


Substancje zawierające podwójne wiązanie sprzężone wykazują szereg własności specyficznych, wywołanych wzajemnym wpływem układów elektronowych obu podwójnych wiązań (str. 127 i nast.). Oddziaływanie tych układów nazywa się *efektem sprzężenia*. Tak zwany *statyczny efekt sprzężenia* powoduje pewne zwiększenie energii tworzenia cząsteczek (w porównaniu z energią tworzenia substancji o tym samym składzie, lecz zawierających podwójne wiązania niesprężone), zwiększenie refrakcji molowej itp. Sprężenie podwójnych wiązań wpływa równocześnie na swoiste zachowanie się takich substancji w reakcjach chemicznych. Jest to *dynamiczny efekt sprzężenia*, związany z przesunięciami chmury elektronowej w cząsteczkach pod wpływem czynników reagujących. W przypadku przyłączania bromowodoru do dwuwinylu przesunięcie to wyraża się w polaryzacji cząsteczki dwuwinylu pod wpływem jonów wodoru i bromu

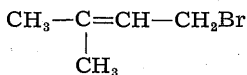


Przyłączenie dwóch atomów H do układu $\text{X} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{X}$ daje produkty o budowie $\text{X} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{X}$.

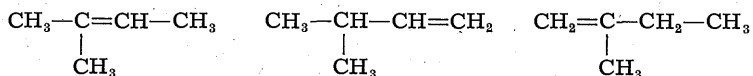
Chlorowcowodory mogą być również przyłączane w położenie 1,4. Na przykład *izopren*



tworzy z kwasem bromowodorowym produkt o budowie

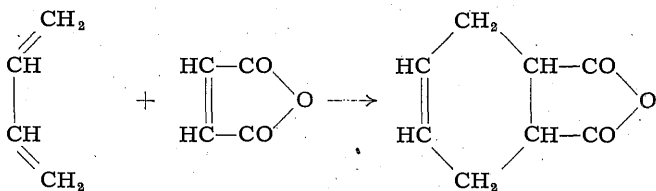


Jednakże nie zawsze otrzymuje się wyłącznie produkt przyłączenia w położenie 1,4, lecz często następuje równocześnie przyłączenie w położenie 1,2. Prawdopodobnie wodór *in statu nascendi* przyłącza się wyłącznie w położenie 1,4, lecz w czasie redukcji wodorem gazowym w obecności katalizatorów przyłączenie następuje często zarówno w położeniu 1,4, jak i w położeniu 1,2. Izopren np. podczas przyłączania wodoru w obecności platyny daje mieszaninę substancji:



Brom również przyłącza się często w obu położeniach, niekiedy zaś wyłącznie w położeniu 1,2.

Bardzo ważną własnością dwuwinyłu i innych węglowodorów o wiązaniach podwójnych sprzężonych jest ich zdolność do łatwego i ilościowego przyłączania bezwodnika malonowego



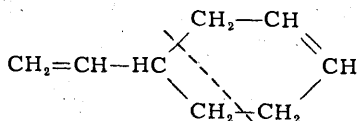
W przypadku dwuwinyłu powstaje bezwodnik kwasu czterohydroftalowego. Reakcja ta jest szczególnym przypadkiem syntezy dienowych Dielsa—Aldera (str. 471 i nast.). Jest ona stosowana zarówno do wykrywania dienów 1,3, jak i do ilościowego ich oznaczania.

Temperatury topnienia produktów przyłączenia bezwodnika malonowego:

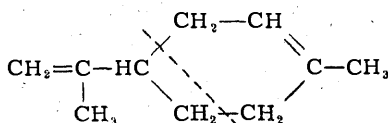
do dwuwinyłu	103—104°	do izoprenu	63—64°
do piperylenu	62°	do 2,3-dwumetylobutadienu	78—79°

Drugą ważną własnością węglowodorów tego typu (charakterystyczną również dla węglowodorów typu allenu) jest ich zdolność do polimeryzacji.

Jako najprostsze produkty polimeryzacji tych związków (samorzutnej, szczególnie w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem) powstają, tak jak w czasie polimeryzacji allenu, węglowodory cykliczne. Z dwuwinyłu powstaje w ten sposób węglowodór C_8H_{12} o następującej budowie (linia przerywana przecina miejsca połączenia się dwóch cząsteczek dwuwinyłu)



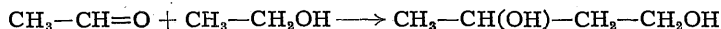
Homolog dwuwinyłu, izopren $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, daje na skutek polimeryzacji węglowodór $C_{10}H_{16}$, należący do grupy terpenów, zwany *dwupentenem*



Cząsteczki węglowodorów łączą się więc w ten sposób, że w jednej cząsteczce nowe wiązania C—C powstają w położeniu 1,4, w drugiej zaś — w położeniu 1,2 (S. Lebediew).

Dieny o sprzężonym układzie wiązań podwójnych odznaczają się szczególną zdolnością do polimeryzacji, prowadzącej do powstania węglowodorów wielkocząsteczkowych. Polimeryzacja ta zachodzi pod wpływem katalizatorów (również pod wpływem światła, szczególnie promieni nadfioletowych), a niekiedy samorzutnie. Badania tych spolimeryzowanych węglowodorów i substancji naturalnych znanych pod nazwą kauczuku wykazały, że kauczuk naturalny jest polimerem izoprenu (H a r r i e s). Przez polimeryzację dienów otrzymano ważne technicznie substancje — *kauczuki syntetyczne*.

Dwuwinyl jest gazem skraplającym się w temp. $-4,5^\circ$. Powstaje podczas suchej destylacji najrozmaitszych substancji organicznych. W niewielkich ilościach występuje w gazie świetlnym, zwłaszcza w gazie pochodzącym z ropy naftowej, oraz w smołe tworzącej się podczas pirolizy ropy naftowej i suchej destylacji węgla. Występuje wtedy (w roztworze) w stanie rozpuszczonym. Dwuwinyl tworzy się w większych ilościach podczas ogrzewania par alkoholu amyłowego oraz cykloheksanu i cykloheksanolu. Dwuwinyl można też otrzymać przez kondensację aldehydu z alkoholem w obecności kaolinu jako katalizatora (O s t r o m y s l e n s k i). W tym przypadku początkowo tworzy się prawdopodobnie glikol butylenowy-1,3



z którego następnie przez oderwanie wody powstaje dwuwinyl.

Drugim źródłem otrzymywania dwuwinyłu jest butan i butyleny, zawarte w gazach pochodzących z krakingu i pirolizy produktów naftowych.

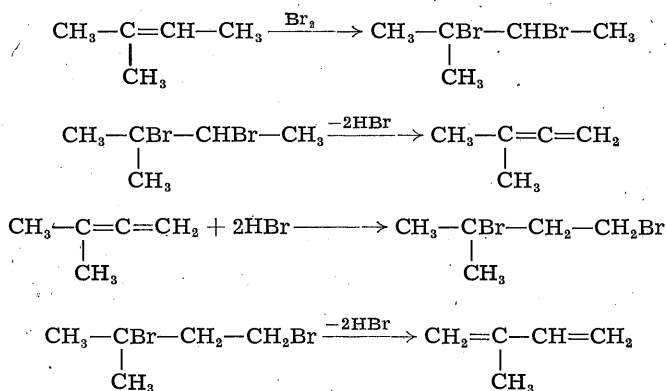
Odwodornienie tych węglowodorów prowadzi do powstawania dwuwinyłu.

Dwuwinyl ma wielkie znaczenie przemysłowe, ponieważ jest podstawowym surowcem w produkcji kauczków syntetycznych. W ZSRR dwuwinył otrzymuje się obecnie metodą Lebediewa, bezpośrednio z alkoholu przez przepuszczanie jego par w podwyższonej temperaturze nad specjalnym katalizatorem.

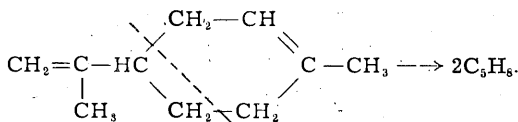
Pochodną chlorową dwuwinyłu, *chloropren* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$, można otrzymać przez przyłączenie cząsteczki chlorowodoru do winyloacetyleny, który powstaje podczas przepuszczania acetyleny przez roztwory soli miedziowych w kwasie solnym (str. 347). Chloropren jest cieczą o charakterystycznym zapachu eterycznym, przypominającym nieco zapach bromku etylu. Jego temp. wrz. wynosi $59,4^\circ$, gęstość 0,9533 (w 20°). Chloropren polimeryzuje tworząc substancję o własnościach kauczuku, podobnie jak dwuwinył i izopren, lecz znacznie łatwiej. Polimery chloroprenu produkuje się w USA pod nazwą *kauczków neoprenowych*.

Izopren $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ jest cieczą wrzącą w temp. 34° . Otrzymany był po raz pierwszy przez suchą destylację kauczuku.

Izopren syntetyczny otrzymano w r. 1894 z trójmetyloetyleny

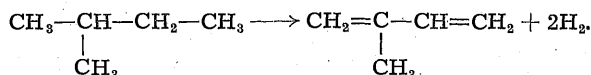


Izopren można otrzymać wieloma sposobami. W laboratorium otrzymuje się go najprościej przez depolimeryzację kauczuku naturalnego za pomocą łagodnej suchej destylacji lub przez pirolizę par terpentyny (dwupentenu)

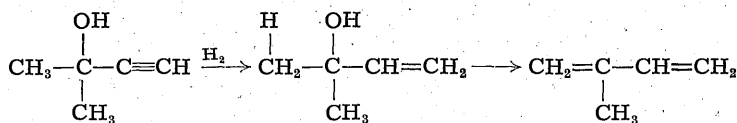
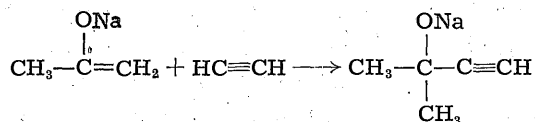
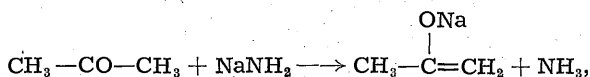


Do tego celu stosuje się specjalnej konstrukcji przyrząd ze spiralą ogrzewaną prądem elektrycznym (lampa izoprenowa).

W innych metodach wychodzi się z amyleny lub izopentanu, które podaje się bezpośrednio lub pośredniemu odwodornieniu, np.

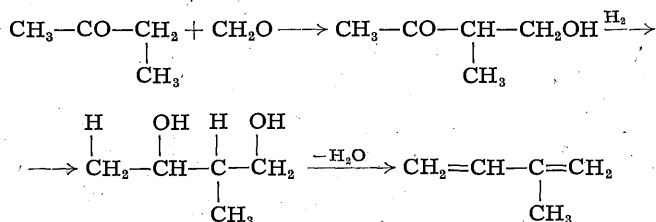


Można również wyjść z acetonu i acetyleny:



Badania Faworskiego pozwoliły uprościć pierwszą część powyższego schematu. Okazało się, że kondensacja acetonu z acetylenem zachodzi nie tylko w obecności amidku sodowego, lecz również w obecności sproszkowanego wodorotlenku potasowego (str. 348 i 418).

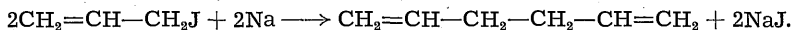
Kondensacja metyloetyloketonu z aldehydem mrówkowym (pod wpływem śladów wodorotlenków alkalicznych) prowadzi również do powstawania izoprenu



Dwumetylobutadien $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ jest cieczą, wrzącą w temp. $68,7^\circ$, o gęstości 0,731 (w temp. 15°). Polimeryzuje jeszcze łatwiej niż opisane niższe homologi (Kondakow). Dwumetylobutadien daje przez polimeryzację tzw. *metylokauczuk*.

Dwumetylobutadien można otrzymać z acetonu. Podczas redukcji acetonu powstaje pinakon $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ (str. 231), z którego przez oderwanie dwóch cząsteczek wody otrzymuje się dwumetylobutadien.

Dwuallil $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ jest przedstawicielem węglowodorów o dwóch podwójnych wiązaniach, bardziej od siebie oddalonych niż w dwuwinylu i jego homologach. Dwuallil jest cieczą wrzącą w temp. 61° . Powstaje podczas działania sodu na jodek allilu.



Reakcje dwuallilu są analogiczne do reakcji etyleny, przy czym każde z obydwóch podwójnych wiązań może reagować niezależnie od drugiego. Z bromem np. dwuallil daje związek $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ i związek $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$.

KAUCZUK

Kauczukiem nazywa się plastyczną, bezpostaciową masę, otrzymywaną przez obróbkę soku mlecznego niektórych roślin.

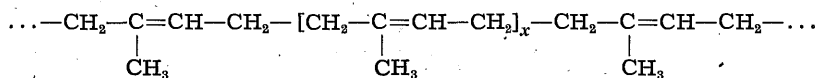
Najważniejszymi roślinami kauczukodajnymi są niektóre drzewa rosnące w Brazylii i Ameryce Środkowej, należące do rodziny *Euphorbiaceae*, a zwłaszcza *Hevea brasiliensis*, oraz do rodziny *Artocarpeae*, do której (oprócz drzew Ameryki Południowej) zalicza się również *Ficus elastica*, rosnący w Indiach. W Afryce podzwrotnikowej istnieje również wiele roślin drzewiastych dających kauczuk, jak np. liany *Landolphia* z rodziny *Apocinaceae* i in. Obecnie największe znaczenie ma uprawa plantacyjna roślin kauczukodajnych (Archipelag Malajski, Malakka, wyspa Cejlon).

Kauczuk znajduje się w zgrubieniach powstających w miejscach uszkodzenia korzeni roślin trawiastych z rodziny *Chondrilla*, rosnących w Azji Środkowej (Kazachstan), w korze korzeni *gwajuli* (*Partenium argentatum*), rosnącej w górach Kara-Tau (Kazachstan), *tau-sagzy* (*Scorzonera*) oraz roślin należących do rodziny *dmuchawców* (*kok-sagyz* i in.). Mleczny sok zwykłego *mleczka-dmuchawca* (*Taraxacum*) zawiera również nieco kauczuku.

Mleczny sok (*lateks*), zawierający kauczuk w postaci zolu, koaguluje podczas suszenia lub odymiania oraz pod wpływem kwasów. Powstaje przy tym kauczuk surowy, który zawsze zawiera domieszki, złożone z substancji białkowych i żywic tlenowych. Domieszki bardzo silnie wpływają na właściwości techniczne otrzymywanego kauczuku. Kauczuk wolny od domieszek ma skład $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$ i jest łatwo rozpuszczalny w benzenie, dwusiarczku węgla i chloroformie. Podczas suchej destylacji kauczuku powstaje, oprócz węglowodorów bardziej złożonych, dwupenten $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ i izopren C_5H_8 . Na skutek działania siarki lub chlorkiem siarki S_2Cl_2 kauczuk przechodzi w nadzwyczaj elastyczną masę, zwaną *kauczukiem wulkanizowanym* lub *gumą* (guma twarda o wysokiej zawartości siarki nazywa się *ebonitem*).

W ciągu ostatnich pięćdziesięciu lat zagadnienie budowy kauczuku nadzwyczaj absorbowало chemików. Ponieważ kauczuk naturalny pod wpływem ozonu tworzy ozonok o składzie $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, z którego przez ogrzewanie z wodą powstają dwie cząsteczki aldehydu lewulinowego, Harries (1904) przypuszczał początkowo, że kauczuk jest polimerem węglowodoru cyklicznego (1,5-dwumetylocyklooktadienu-1,5), zawierającego pierścień złożony z ośmiu atomów węgla.

Staudinger (1924) stworzył ogólnie przyjętą obecnie hipotezę, w myśl której kauczuk naturalny jest nienasyconym węglowodorem łańcuchowym zbudowanym z grup C_5H_8 połączonych w bardzo długie łańcuchy węglowe



Na skutek wulkanizacji powstają prawdopodobnie wiązania mostkowe między oddzielnymi łańcuchami, co powoduje zanik plastyczności. Powstanie większej liczby mostków może doprowadzić do utworzenia twardych produktów wulkanizacji (ebonit). Proces wulkanizacji kauczuku, nadzwyczaj ważny dla celów technicznych i będący z tego powodu przedmiotem licznych badań, nie jest jednak całkowicie wyjaśniony.

Według Staudingera ciężar cząsteczkowy kauczuku wynosi 100 000—150 000. Liczby te charakteryzują tylko średni ciężar cząsteczkowy, ponieważ kauczuk jest mieszaniną cząsteczek o jednakowej budowie, lecz różnej długości łańcucha.

W kauczuku poddanym mechanicznemu rozciąganiu stwierdzono za pomocą promieni rentgenowskich budowę krystaliczną (uporządkowaną, str. 655).

Podczas walcowania, zwłaszcza w obecności tlenu, zachodzi zmniejszenie średniego ciężaru cząsteczkowego kauczuku na skutek rozerwania długich łańcuchów. W czasie ogrzewania następuje depolimeryzacja kauczuku, która przy silnym ogrzaniu prowadzi nawet częściowo do wydzielania monomeru — izoprenu.

Kauczuki syntetyczne, otrzymywane przez polimeryzację izoprenu lub innych dienów, mają własności wprawdzie bardzo zbliżone, lecz nie identyczne z własnościami kauczuku naturalnego.

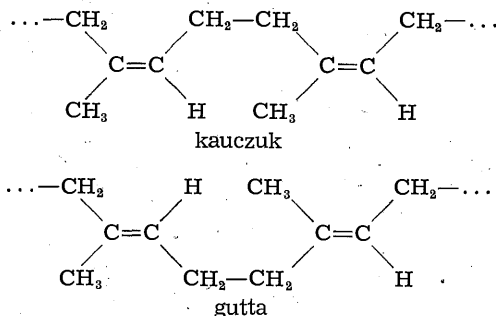
Kauczuk wykazuje zdolność do reakcji przyłączania, charakterystycznych dla węglowodorów szeregu etylenowego. Przyłącza on brom i bromowodór. Na skutek działania związków metaloorganicznych na produkt przyłączenia bromowodoru do kauczuku atomy bromu ulegają podstawieniu przez rodniki — metyl, etyl lub inne. Przez działanie kwasu azotowego lub dwutlenku azotu powstają nitrozyty o różnym składzie.

Hydrokauczuki, otrzymywane przez katalityczną redukcję kauczuku, nie zawierające podwójnych wiązań, wykazują własności niewiele różniące się od własności kauczuku wyjściowego.

Produkt podobny pod wieloma względami do kauczuku, wydobywany z soku mlecznego roślin *Sapotaceae*, rosnących w Indonezji i na Półwyspie Malajskim, nazywa się *gutaperką*. Gutaperka stosowana jest jako materiał izolacyjny do kabli elektrycznych. W zwykłej temperaturze gutaperka ma konsystencję twardą, zaś w gorącej wodzie staje się miękka. W ZSRR gu-

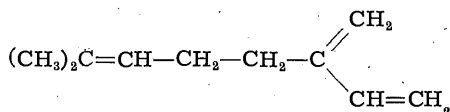
taperkę wydobywa się z niektórych gatunków trzmieliny (*Evonymus*) oraz z aklimatyzowanej eukomii.

Gutaperka, podobnie jak kauczuk, składa się głównie z wielkocząsteczkowego węglowodoru, zwanego *guttą*, którego skład odpowiada wzorowi $(C_5H_8)_n$. Różne własności *guty* i kauczuku przypisuje się obecnie stereoizomerii obydwu węglowodorów. Uważa się, że kauczuk naturalny ma budowę *cis*, węglowodory gutaperki zaś — budowę *trans*:

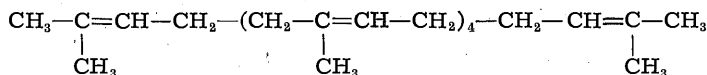


WĘGLOWODORY Z WIELOMA WIĄZANAMI PODWÓJNYMI (POLIENY)

Mircen $C_{10}H_{16}$ (terpen alifatyczny) występuje w olejku eterycznym chmielu oraz w innych olejkach eterycznych. Jest to ciecz o zapachu terpentyny, wrząca w temp. 171—172°. Mircen zawiera trzy podwójne wiązania. Przypuszczalnie budowa jego jest następująca:

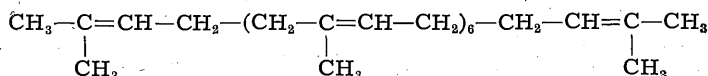


Skwalen $C_{30}H_{50}$ ma budowę heksamery izoprenu



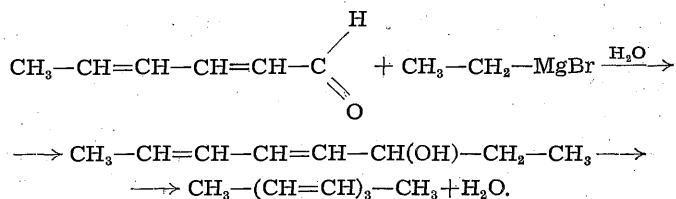
Skwalen był wydzielony z tłuszczu wątroby ryb morskich należących do gatunku rekinów i płaszczyk.

Likopen $C_{40}H_{66}$ — węglowodór barwy żółtoczerwonej nadający zabarwienie owocom pomidora i głogu. Zbudowany jest jakby z ośmiu reszt izoprenu



Likopen jest izomerem karotenów (patrz t. II). Jego intensywne zabarwienie spowodowane jest obecnością dużej liczby podwójnych wiązań w cząsteczce.

Synteza polienów. R. K u h n w następujący sposób przeprowadzał syntezy polienów zawierających łańcuchy o wiązaniach sprzężonych. Przez destylację, w wysokiej próżni, wyższych frakcji produktów kondensacji aldolowej aldehydu krotonowego z aldehydem octowym wydzielił on szereg aldehydów nienasyconych, a mianowicie: heksadienal $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH=CH—CHO}$, oktatrienal $\text{CH}_3\text{—(CH=CH)}_3\text{—CHO}$, aż do dodekapentaenalu $\text{CH}_3\text{—(CH=CH)}_5\text{—CHO}$, o barwie żółtej, oraz heksadekaheptaenalu $\text{CH}_3\text{—(CH=CH)}_7\text{—CHO}$, zabarwionego na czerwono. Następnie działając na te aldehydy bromkiem etylmagnezowym otrzymał on alkohole drugorzędowe, które ogrzewane z kwasami sulfonowymi w roztworze eterowym wydzielają wodę i przechodziły w odpowiednie węglowodory. Na przykład

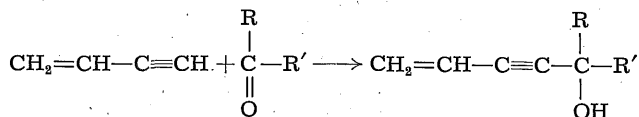


Oktatrien-2,4,6 i dekatetraen-2,4,6,8 są bezbarwnymi substancjami krystalicznymi, łatwo ulegającymi utlenieniu. Natomiast tetradekaheksan-2,4,6,8,10,12 okazał się substancją silnie zabarwioną, występującą w postaci cytrynowożółtych igieł o temp. topn. 205° . Wszystkie te węglowodory, podobnie jak karoteny, dają z roztworem tróchlorku antymonu w chloroformie zabarwienie niebieskofioletkowe.

WĘGLOWODORY Z WIĄZANIEM PODWÓJNYM I POTRÓJNYM ORAZ Z DWOMA WIĄZANIAMI POTRÓJNYMI (ALKENINY I ALKADIINY)

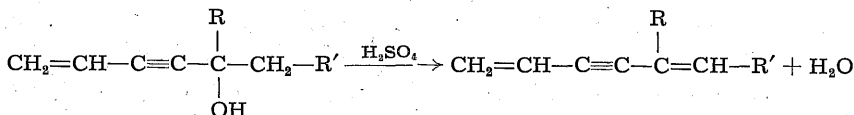
Winyloacetylen $\text{CH}_2\text{=CH—C}\equiv\text{CH}$, otrzymywany przez polimeryzację acetyleny (str. 347), jest najprostszym węglowodorem zawierającym jednocześnie wiązanie podwójne i potrójne. Jest to substancja gazowa o ostrym słodkawym zapachu, łatwo skraplająca się na bezbarwną ciecz o temp. wrz. około 5° i o gęstości 0,705 (w 0°). Winyloacetylen daje związki ze srebrem i miedzią jednowartościową, charakterystyczne dla węglowodorów szeregu acetylenowego. W temperaturze podwyższonej łatwo polimeryzuje. Winyloacetylen łatwo przyłącza brom i chlorowcowodory. Przez przyłączenie jednej cząsteczki chlorowodoru powstaje 2-chlorobutadien-1,3, zwany *chloroprenem* (str. 357).

Winyloacetylen łatwo ulega kondensacji z ketonami pod wpływem wodorotlenku potasowego, tworząc *alkohole winyloacetylenowe* (N a z a r o w)

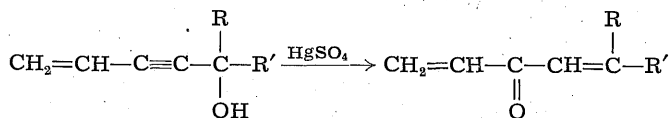


Alkohole te mogą polimeryzować przechodząc przy tym w szkliste produkty stałe, mające własność trwałego sklejanego najróżnorodniejszych materiałów, do metali włącznie (*klej karbinolowy*).

Jak wykazały prace Nazarowa, alkohole winyloacetylenowe (winyloetenylkarbinole) wykazują zdolność do wielu ciekawych przekształceń. Na przykład pod wpływem rozcieńzonego kwasu siarkowego przechodzą w dwuwinyloacetyleny



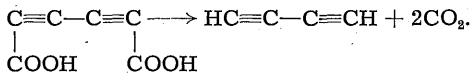
a pod wpływem soli rtęciowych ulegają izomeryzacji na dwuwinyloketony



Dwuwinyloketony mogą służyć jako substancje wyjściowe do dalszych syntez szeregu związków cyklicznych i heterocyklicznych.

Dwuacetylen $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$, czyli butadiin, jest najprostszym węglowodorem o dwóch potrójnych wiązaniach. Temp. wrz. 10° , gęstość $d_4^{20} = 0,736$.

Dwuacetylen otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu dwuacetylenodwukarboksylowego



Z amoniakalnym roztworem chlorku miedziowego dwuacetylen tworzy osad związku miedziowego, charakterystyczny dla węglowodorów szeregu acetylenowego.

Dwupropargil $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ jest drugim węglowodorem z klasy alkadiinów. Otrzymany został z dwuallilu (str. 361) przez przyłączenie czterech atomów bromu i oderwanie czterech cząsteczek bromowodoru od czterobromku dwuallilu. Jest on cieczą wrzącą w temp. $85,4^\circ$, o gęstości 0,805 (w 20°). Dwupropargil ma skład C_6H_6 , jest więc izomerem benzenu. W przeciwieństwie do benzenu, dwupropargil jest ty-

powym węglowodorem nienasyconym o potrójnych wiązaniach, dającym osady pochodnych metalicznych (srebra i miedzi). Z bromem tworzy produkty przyłączenia $C_6H_6Br_4$ i $C_6H_6Br_6$.

Dwuwinylaoacetylen $CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$ (heksadien-1,5-in-3 według słownictwa genewskiego) tworzy się jako produkt uboczny przy otrzymywaniu winylaoacetyleny z acetyleny. Dwuwinylaoacetylen destyluje w temp. $83,5^\circ$, ulegając częściowej polimeryzacji w temp. powyżej 50° . Łatwo utlenia się na powietrzu. Pozostawiony w spokoju, pokrywa się błonką wybuchowych polimerów związków nadtlenowych.

PRZERÓBKA CHEMICZNA WĘGLOWODORÓW ROPY NAFTOWEJ

Przez długi okres czasu ropa naftowa używana była tylko jako paliwo. Destylacji ropy dokonywano na niewielką skalę, odbierając: nisko wrzącą frakcję (benzynę), znajdującą bardzo ograniczone zastosowanie, frakcje średnie (naftę i oleje do celów oświetleniowych) oraz frakcje ciężkie (smary i wazeliny). Pozostałość po destylacji ropy — mazut — używana była również jako paliwo. W miarę rozwoju i wzrostu zastosowania silników spalinowych oraz ich różnicowania (silniki samochodowe, lotnicze, ciągnikowe, okrętowe itp.) wzrastało zapotrzebowanie na nisko wrzące gatunki paliwa, których przez zwykłą destylację ropy naftowej nie można było otrzymać w ilości dostatecznej. Poza tym wzrastała konieczność produkowania specjalnych gatunków paliwa, których w ogóle nie można było otrzymać z ropy naftowej bez przeróbki chemicznej węglowodorów wchodzących w jej skład.

W obecnych czasach przemysł naftowy powinien produkować wysoko-oktanowe benzyny do silników czterotaktowych, wysokocetanowe paliwo ciężkie do silników Diesla, wysokogatunkowe smary do maszyn szybko-bieżnych i szereg produktów dla przemysłu chemicznego (benzen, toluen, dwuwinyl itd.).

Podstawowym procesem przeróbki ropy naftowej i jej frakcji stał się obecnie *kraking*. Jest to proces polegający na rozrywaniu wyższych węglowodorów na węglowodory o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, któremu towarzyszą reakcje częściowej polimeryzacji, odwodornienia, cyklizacji, izomeryzacji i in. Kraking prowadzi się w temp. $450-550^\circ$, pod ciśnieniem 7—35 atm, przepuszczając surowiec naftowy przez rury ogrzewane z zewnątrz (kraking termiczny).

W wielu przypadkach za pomocą krakingu można otrzymać z ropy dwukrotnie większą ilość benzyny niż przez zwykłą destylację. Powstaje przy tym dużo tzw. *gazów krakingowych*, składających się z produktów roz-

rywania łańcucha węglowodorów ropy. Gazy te zawierają, obok niższych węglowodorów parafinowych, dużą ilość olefin i stanowią obecnie ważny surowiec dla przemysłu wielkiej syntezy organicznej (produkcja etanolu, alkoholu izopropylowego, acetonu, dwuchloroetanu, dwuwinyłu itd.).

Znaczną część gazów krakingowych wykorzystuje się do syntezy wysokoolefianowych składników paliwa silnikowego (izooktanu, neoheksanu, tryptanu, alkilobenzenów itp.).

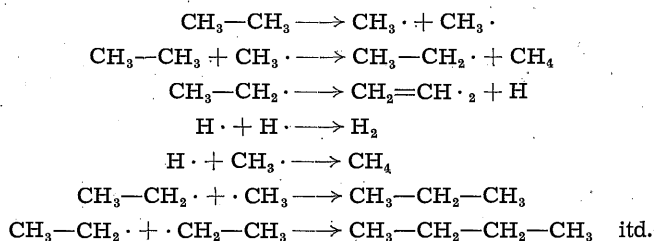
Oprócz krakingu termicznego stosuje się kraking katalityczny. Jako katalizator może służyć chlorek glinowy (Z j e l i n s k i)*. Obecnie stosuje się również hydrokrzemiany glinowe.

Kraking katalityczny wymaga okresowej regeneracji katalizatora, zanieczyszczonego odkładającym się na nim koksem, co powoduje wyraźne zmniejszenie się ilości nie rozłożonych substancji o większej cząsteczce (mazutu).

Wobec tego, że kraking ropy prowadzony jest na olbrzymią skalę, zagadnienie regeneracji katalizatora nabiera wielkiego znaczenia. W celu prowadzenia krakingu w sposób ciągły zaproponowano dwa sposoby: pierwszy — z gruboziarnistym katalizatorem, przesuwanym się w sposób ciągły ze strefy reakcji do strefy regeneracji — tzw. „proces termoforowy“ oraz drugi — z katalizatorem rozpylonym, w postaci zawiesziny w parach przerabianego surowca, podawanym w sposób ciągły do reaktora i odprowadzanym razem z produktami reakcji, tzw. „fluid“.

Reakcje przebiegające podczas działania wysokich temperatur na węglowodory wyższe są jednak mało jeszcze zbadane. Procesy te są lepiej poznane dla węglowodorów niższych. W tym przypadku można przyjąć za ustalone, że pod wpływem wysokich temperatur powstają wolne rodniki alifatyczne (R i c e).

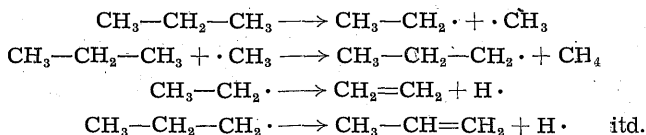
Na przykład podczas krakingu etanu można oczekiwać następujących reakcji:



* Mikołaj Dmitrijewicz Zjelinski (1861—1953), członek Akademii Nauk, bohater pracy socjalistycznej, profesor Uniwersytetu Moskiewskiego (1895—1911, 1917—1953), założyciel największej w Związku Radzieckim szkoły chemików-organików. Dokonał wybitnych odkryć w dziedzinie syntezy węglowodorów i ich przemian katalitycznych, otrzymywania paliw ciekłych z tlenku węgla i wodoru, chemii ciał białkowych, stereochemii kwasów dwukarboksylowych i in. Zbudował pierwszą na świecie węglową maskę przeciwgazową.

W rzeczywistości w czasie krakingu obserwuje się powstawanie etylenu, metanu, wodoru, propanu, butanu oraz produktów ich odwodornienia. W procesie tym, obok rozrywania, zachodzą więc również reakcje syntezy.

Kraking propanu prowadzi w analogiczny sposób do powstawania propylenu, etylenu, metanu i węglowodorów wyższych:



Dla krakingu niższych węglowodorów taki przebieg reakcji jest najbardziej prawdopodobny. W tych przypadkach powstawanie rodników (*metylu* i *etylu*) zostało udowodnione, w sposób nie nasuwający wątpliwości, metodą polegającą na przenoszeniu lustra metalu (patrz niżej).

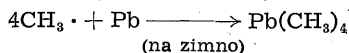
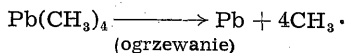
Podczas krakingu dużych cząsteczek pierwotny rozkład polega prawdopodobnie nie na odrywaniu rodnika $\text{CH}_3\cdot$, lecz przede wszystkim na zerwaniu całej cząsteczki na stosunkowo duże części. Bezpośrednie odebranie wodoru atomowego $\cdot\text{H}$ jest mało prawdopodobne, ponieważ wiązanie $\text{C}-\text{H}$ jest trwalsze od wiązania $\text{C}-\text{C}$ (str. 478).

Rozpatrując substancje złożone często nazywamy rodnikami różne dowolnie wzięte grupy związanych ze sobą atomów, wchodzące w skład tych substancji. Mówimy np., że alkohole szeregu tłuszczowego można rozpatrywać jako związki rodników alifatycznych z grupą hydroksylową itp. Jednak we wszystkich przypadkach, kiedy można było oczekiwać powstawania takich wolnych rodników, chemicy otrzymywali produkty stanowiące połączenie dwóch rodników (reakcje Wurtza — Fittiga, Kolbego).

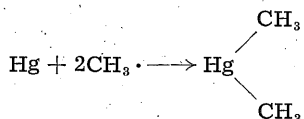
Założenie, że węgiel jest zawsze czterowartościowy, będące podstawą teorii budowy, wykluczało możliwość istnienia cząsteczek o węglu trój- lub dwuwartościowym jako substancji trwałych. Istnienie wolnych rodników w rodzaju metylu lub etylu uważane było za rzecz w ogóle niemożliwą. Dopiero odkrycie przez Gomburga (1900) dysocjacji sześciofenylometanu, prowadzącej do częściowego powstawania wolnych rodników trójfenylometanowych, oraz późniejsze prace Schlenka i Cziczibabina, którym udało się otrzymać bardziej złożone wolne rodniki trójarylometylowe prawie całkowicie w stanie monomerów, przekonały organicznych, że w specyficznych warunkach mogą istnieć tego rodzaju rodniki w stanie wolnym.

Możliwość krótkotrwałego istnienia najprostszych wolnych rodników alifatycznych udało się udowodnić dopiero Panethowi w 1929 r. Przepuszczał on przez rurkę kwarcową pod ciśn. 1—2 mmHg pary czterometyloolowiu, silnie rozcieńczone czystym wodorem, z prędkością 15—20 m/sek. Na skutek ogrzewania płomykiem gazowym wąskiego odcinka rurki pary czterometyloolowiu ulegały rozkładowi, pozostawiając na rurce lustro metalicznego ołowiu w postaci pierścienia, a powstające wolne rodniki metylowe unoszone były dalej wraz ze strumieniem gazów. Jeżeli pozwoli się powstałemu lustru ostygnąć do temperatury bliskiej pokojowej i rozpocznie się ogrzewanie palnikiem odcinka rurki leżącego przed lustrem (licząc w kierunku przepływu gazów), to rozkład czterometyloolowiu doprowadzi do powstania

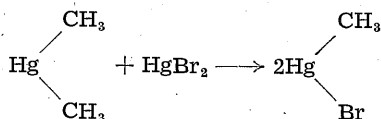
w tym miejscu nowego lustra, a jednocześnie chłodne lustro otrzymane uprzednio zacznie zanikać. Zanikanie to wywołane jest reakcją wolnych rodników metylowych z metalem:



Strumieniem rodników metylowych, otrzymanych przez termiczny rozkład związku metaloorganicznego, można działać na lustra (lub cienkie naloty) nie tylko ołowiu, lecz również cynku, kadmu, antymonu, telluru i rtęci. We wszystkich przypadkach na skutek reakcji rodników z metalem powstają odpowiednie lotne związki metaloorganiczne, z rtęcią np. powstaje dwumetylortęć



Pary dwumetylortęci można skroplić w odbieralniku chłodzonym ciekłym powietrzem i działając na kondensat bromkiem rtęciowym otrzymać dobrze krystalizującą, o wyraźnej temperaturze topnienia mieszaną związeki rtęcioorganiczne



Jest to dowodem obecności wolnych rodników metylowych w strumieniu gazów.

W razie dostatecznej długości rurki można tak dobrać odległość między miejscem ogrzewania a chłodnym lustrem, że przy zachowaniu określonej prędkości liniowej strumienia gazów lustro przestanie zanikać. Przez pomiar tej odległości można ustalić półokres istnienia wolnego rodnika (metylowego), który, jak się okazało, wynosi około 0,002 sek.

Przez rozkład czteroetylołowiu $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ można otrzymać wolny etyl, zdolny do istnienia również tylko przez krótki okres czasu.

Próby odkrycia metodą Panetha wyższych wolnych rodników alifatycznych — propylu lub butylu — wykazały, że w temperaturach podwyższonych rodniki te są jeszcze mniej trwałe niż metyl lub etyl. Widocznie rodnik propylowy rozpada się bardzo szybko na etylen i rodnik metylowy



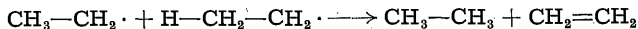
W analogiczny sposób reagują wolne rodniki butylowe.

Ustalono, że podczas termicznego rozkładu alifatycznych związków dwuazowych powstaje wolny rodnik metylenowy CH_2 . Na przykład przy rozkładzie dwuazometanu CH_2N_2 , w warunkach analogicznych do warunków rozkładu czterometylołowiu, strumień gazów może usuwać naloty bizmutu, arsenu i selenu; naloty ołowiu, cynku i kadmu nie są usuwane przez wolne rodniki metylenowe. Z tellurem wolne rodniki metylenowe tworzą charakterystyczny, bardzo trudno lotny związek barwy ciemnoczerwonej $(\text{CH}_2\text{Te})_x$.

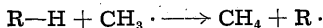
Zanikanie wolnych rodników, w strumieniu gazów, wkrótce po ich powstaniu i przejście ich w produkty trwałe może zachodzić częściowo na skutek łączenia się rodników, np.



a częściowo na skutek reakcji połączonej z przegrupowaniem



Wolne rodniki napotykając cząsteczki bardziej złożone mogą odrywać od nich słabiej związane atomy wodoru i tworzyć nowe rodniki



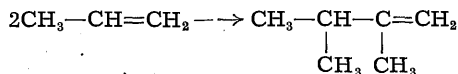
Wolne rodniki alifatyczne tworzą się w procesach rozkładu termicznego wielu związków organicznych, przede wszystkim węglowodorów (kraking i piroliza ropy itp.), w czasie rozkładu związków nadtlenowych (str. 218 i 280) itd.

Powstawanie i istnienie wolnych rodników możliwe jest nie tylko w fazie gazowej, lecz również w fazie ciekłej, gdzie obecność ich można udowodnić wieloma metodami pośrednimi.

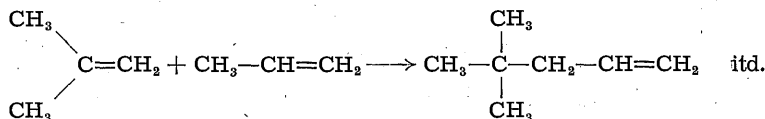
Obecnie coraz wyraźniej wyjaśnia się rola i znaczenie wolnych rodników w pobudzaniu i kierowaniu licznych reakcji chemicznych, które bez udziału wolnych rodników byłyby prawdopodobnie w ogóle niemożliwe do przeprowadzenia.

W celu przeprowadzenia frakcji gazowych, zawierających węglowodory nienasycone C_3 i C_4 , w węglowodory ciekłe stosuje się *polimeryzację*, najczęściej przy użyciu katalizatorów. Wyżej wspomniano już o polimeryzacji izobutyleny w fazie ciekłej za pomocą kwasu siarkowego. Jednakże polimeryzację prowadzi się często w fazie gazowej, nad katalizatorami fosforanowymi w temp. 200—250° i pod ciśn. około 20 atm.

Z propyleny za pomocą polimeryzacji można otrzymać 2,3-dwumetylobuten-1



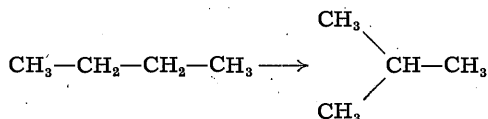
Mieszanina izobutyleny i propyleny daje 4,4-dwumetylopenten-1



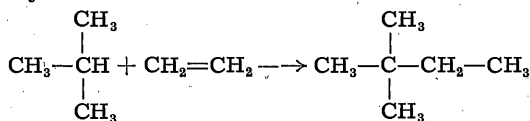
Węglowodory parafinowe zawarte w gazach krakingowych są również wykorzystywane do otrzymywania węglowodorów ciekłych (alkilowanie, patrz niżej).

Parafiny normalne, o łańcuchach nierozgałęzionych, okazują się mało trwałe w temperaturach podwyższonych i w obecności katalizatorów

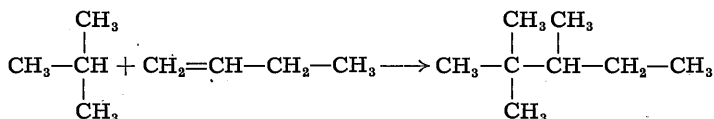
przechodzą w trwalsze izomery o łańcuchach rozgałęzionych. Taka izomeryzacja zachodzi szczególnie łatwo nad chlorkiem glinowym



Okazało się, że za pomocą węglowodorów nienasyconych można przeprowadzać *alkilowanie węglowodorów nasyconych* zawierających trzeciorzędowe atomy węgla. Alkilowanie takie można prowadzić bezpośrednio pod wysokim ciśnieniem (do 350 atm) w temp. 500°. W ten sposób można np. otrzymać *neoheksan* (2,2-dwumetylobutan) — węglowódor o liczbie oktanowej 94

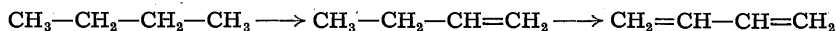


Łatwiej zachodzi *alkilowanie katalityczne* w obecności 98%-owego kwasu siarkowego lub ciekłego fluorowodoru. W tym przypadku reakcje przebiegają w temperaturze pokojowej, a nawet w 0° pod niewielkim ciśnieniem. W ten sposób z izobutanu i butenu można otrzymać oktan o łańcuchu silnie rozgałęzionym (2,2,3-trójmetylopentan)



Inny oktan o silnie rozgałęzionym łańcuchu (2,2,4-trójmetylopentan, zwany w technice izooktanem) można otrzymywać przez uwodornianie mieszaniny dwuizobutylenów wodorem w obecności katalizatora niklowego lub siarczku molibdenu.

Duże znaczenie mają reakcje *odwodorniania* gazowych węglowodorów nasyconych. Etan i propan można w ten sposób w temp. 600—650° przeprowadzić w etylen i propylen (jako katalizator służą tlenki metali ciężkich osadzone na tlenku glinowym). Z butanu można bezpośrednio lub za pomocą reakcji przebiegającej w dwóch stadiach otrzymać dwuwinył

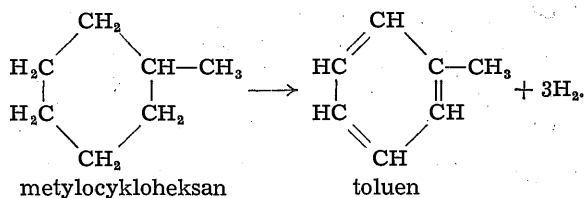


Kraking prowadzony w wyższych temperaturach (600—700°) nazywa się często *pirolizą*. Piroliza ropy naftowej prowadzi do powstawania znacznych ilości węglowodorów aromatycznych.

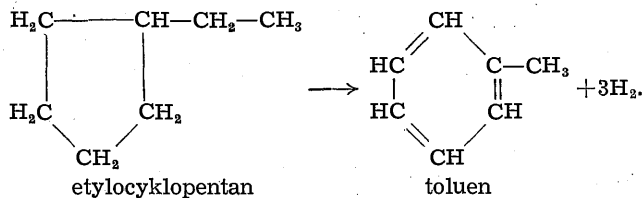
Powstawanie węglowodorów aromatycznych podczas pirolizy ropy naftowej stwierdzili po raz pierwszy Letni (1878) i Rudniew (1880). Pirolizę pod ciśnieniem — metodę, która znalazła później szerokie zasto-

sowanie — zaproponował i przeprowadził po raz pierwszy Nikiforow (1896). Twórcą doskonałych konstrukcji technicznych aparatury krakingowej był znakomity radziecki inżynier-konstruktor Szurow, członek Akademii Nauk.

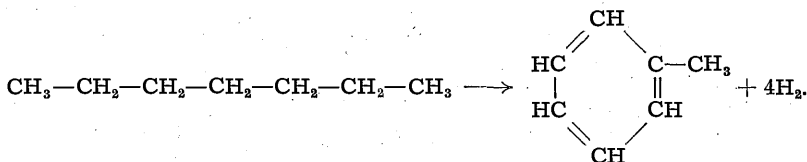
W obecnych czasach przemysłowe znaczenie pirolizy stopniowo maleje; otrzymywanie węglowodorów aromatycznych prowadzi się metodami bardziej wydajnymi. Mianowicie, cykloparafiny o pierścieniu sześciocłonowym, zawarte w ropie, można przeprowadzić w węglowodory aromatyczne przez odwodornienie, np.



Z pochodnych cyklopentanu, zawartych w dużych ilościach w niektórych gatunkach ropy, mogą również powstawać pochodne benzenu (*odwodornienie z powiększeniem pierścienia*)



Wreszcie, parafiny mogą ulegać cyklizacji z utworzeniem pierścienia sześciocłonowych i tracąc wodór przechodzić w węglowodory aromatyczne. Za pomocą takiej *dehydrocyklizacji* (*aromatyzacji*) z frakcji zawierających heptan można otrzymywać frakcje zawierające toluen (Kazanski, Płate, Mołdawski)



Tego typu reakcje zachodzą w obecności katalizatorów zawierających niektóre metale lub tlenki.

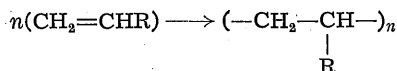
Wielką rolę w chemii i współczesnej technologii przeróbki ropy naftowej odegrały badania uczonych rosyjskich. Badania te zostały zapoczątkowane przez klasyczne prace Markownikowa i jego uczniów: Konowałowa, Kizniera, Berkenheima. Wybitnymi sukcesami

uwieńczone zostały prace Zjelińskiego i jego licznych uczniów, a zwłaszcza Kazanskiego i Namietkina. Należy również wspomnieć o pracach Pietrowa.

POLIMERYZACJA ZWIĄZKÓW NIENASYCONYCH

Etylen i wiele jego pochodnych wykazują w odpowiednich warunkach zdolność do polimeryzacji, tj. do tworzenia substancji o wielokrotnym w porównaniu z substancją wyjściową ciężarze cząsteczkowym. Polimeryzacja związków nienasyconych stanowi podstawę produkcji kauczuku syntetycznego. Polimerami związków nienasyconych jest wiele mas plastycznych.

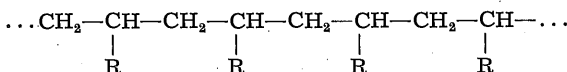
W czasie polimeryzacji w cząsteczkach związku nienasyconego „otwierają się” podwójne wiązania i cząsteczki te łączą się ze sobą kosztem powstających wolnych wartościowości. Polimeryzację można więc wyrazić następującym schematem ogólnym:



przy czym R oznacza dowolny podstawnik.

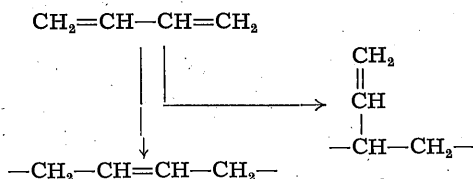
Liczba pojedynczych ogniw (monomerów*) wchodzących w skład cząsteczki polimeru może zmieniać się od dwóch (dimer) do dziesiątków tysięcy. W tym ostatnim przypadku ciężar cząsteczkowy polimerów wynosi kilka milionów.

Kolejność, w jakiej poszczególne ogniwa łączą się między sobą, może być rozmaita. Polimeryzacja związków z jednym podwójnym wiązaniem typu $\text{CH}_2=\text{CHR}$ prowadzi zazwyczaj do powstawania polimerów liniowych o budowie następującej:



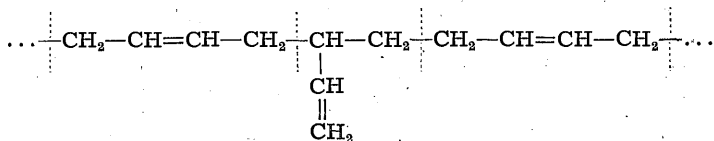
(schemat przedstawia niewielką część spolimeryzowanego łańcucha).

Polimeryzacja dienów-1,3 zachodzi kosztem rozerwania podwójnych wiązań w położeniu 1,4 lub 1,2. W jednym i drugim przypadku w łańcuchu spolimeryzowanym lub w jego bocznym rozgałęzieniu powstaje jedno podwójne wiązanie w każdym ogniwie monomeru



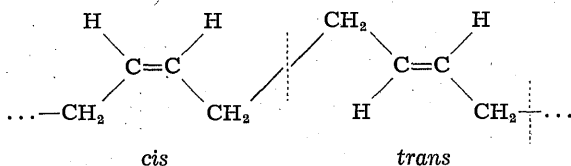
* Monomer — cząsteczka związku nienasyconego, ulegająca polimeryzacji.

Dlatego podczas polimeryzacji butadienu powstają polimery (polibutadieny) o budowie następującej:

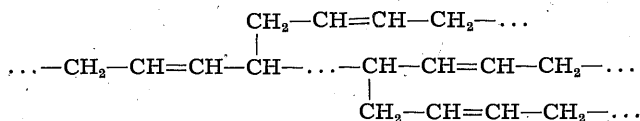


(liniami przerywanymi oddzielono poszczególne ogniwa monomeru).

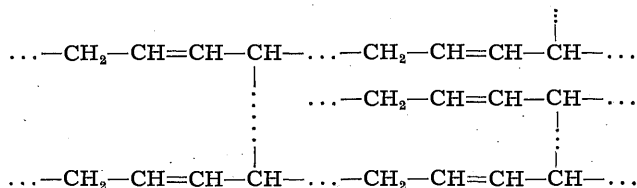
Ogniwo głównego łańcucha polibutadienu może mieć konfigurację *cis* lub *trans*



Dieny często tworzą, oprócz polimerów liniowych, struktury rozgałęzione



oraz złożone formy siatkowe, w których poszczególne spolimeryzowane łańcuchy połączone są między sobą mostkami, np.



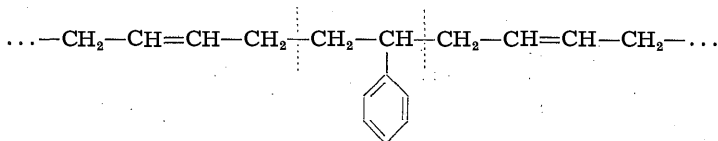
Reakcje prowadzące do powstawania polimerów o budowie rozgałęzionej i siatkowej omówione są na str. 375—378.

Określenie budowy polimerów rozgałęzionych i siatkowych sprawia znaczne trudności, których dotychczas nie udało się jeszcze całkowicie pokonać. Obok zwykłych, chemicznych metod oznaczania liczby podwójnych wiązań i sposobu ich rozmieszczenia w polimerze (ozonowanie, przyłączanie kwasu nadbenzoesowego według Prileżajewa i in.), duże znaczenie zyskały fizyczne metody badania polimerów (widma absorpcyjne w świetle podczerwonym, badanie własności termiczno-mechanicznych).

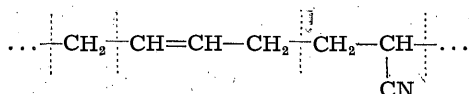
Duże znaczenie techniczne mają polimery otrzymywane z kilku (zazwyczaj dwóch) związków nienasyconych*. W polimerach tych monome-

* Taka polimeryzacja cząsteczek różnych związków nazywa się *kopolimeryzacją*, a produkty — *kopolimerami* (przyj. red. wyd. polskiego).

ryczne ogniwa układają się w łańcuchu w różnej kolejności. Na przykład wskutek kopolimeryzacji dwuwinyłu ze styrenem (winylobenzenem, czyli fenyloetylenem, patrz t. II) powstają polimery o budowie następującej:



Produktem kopolimeryzacji dwuwinyłu z cyjankiem winylu (akrylonitrylem) są kopolimery o budowie

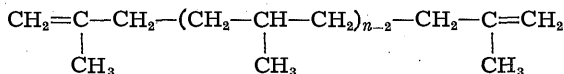


nierozpuszczalne i w bardzo nieznacznym stopniu pęczniejące w olejach mineralnych i paliwach węglowodorowych (benzynach, naftach itp.). Zmieniając stężenia wyjściowych monomerów można zmieniać w szerokich granicach skład powstających polimerów i otrzymywać produkty o pożądanых własnościach.

Polimery syntetyczne są zawsze mieszaninami spolimeryzowanych części cząstek o różnej liczbie monomerycznych ogni w łańcuchu (o różnym ciężarze cząsteczkowym). Dla charakterystyki polimerów ważny jest *średni ciężar cząsteczkowy*.

Do określenia średniego ciężaru cząsteczkowego substancji o wysokim stopniu polimeryzacji można stosować pewne metody specjalne.

W przypadku polimerów o niezbyt wysokich ciężarach cząsteczkowych do oznaczeń można stosować niekiedy metody chemiczne w oparciu o tzw. *skrajne grupy funkcyjne*. Można to wyjaśnić na następującym przykładzie. Załóżmy, że przez polimeryzację izobutyleny C_4H_8 otrzymano substancję zdolną do przyłączenia 4% bromu. Ponieważ tego rodzaju polimer będzie miał budowę następującą:



to może on przyłączać brom jedynie do skrajnych ogni łańcucha. Układając więc proporcję

$$\begin{array}{ccccccc} (\text{C}_4\text{H}_8)_n \text{Br}_4 & \dots & 2\text{Br}_2 & & 56n + 320 & \dots & 160 \times 2 \\ & & & \text{lub} & & & \\ 100 & & 4 & & 100 & & 4 \end{array}$$

można znaleźć ciężar cząsteczkowy, który wynosi $56n = 7680$. Stąd stopień polimeryzacji n równa się około 137. Jednak w przypadku ciężarów cząsteczkowych powyżej 10 000 dokładność takich oznaczeń gwałtownie spada. Poza tym często nie ma się pewności, czy grupy funkcyjne reagują ilościowo. Dlatego do oznaczania ciężarów cząsteczkowych polimerów stosuje się metody fizyczne.

Roztwory substancji wielkocząsteczkowych mają bardzo dużą lepkość, która zwiększa się ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego polimeru. Charakterystyka polimerów na podstawie lepkości ich roztworów znalazła szerokie zastosowanie na skutek prostoty i dużej czułości wiskozymetrycznych metod badawczych.

Do oceny średniego ciężaru cząsteczkowego oznacza się lepkość rozcieńczonych roztworów substancji (stężenie rzędu 0,01—0,001 mol/l) i oblicza się lepkość właściwą, tj. stosunek różnicy lepkości roztworu i rozpuszczalnika do lepkości rozpuszczalnika, a więc

$$\eta_{wł} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

η — obserwowana lepkość danego roztworu,

η_0 — lepkość czystego rozpuszczalnika w tej samej temperaturze.

Dla wyrażenia zależności między tą wielkością a ciężarem cząsteczkowym zaproponowano szereg wzorów półempirycznych. Najprostszy wzór zaproponował Staudinger

$$M = \frac{\eta_{wł}}{KC},$$

w którym

M — ciężar cząsteczkowy,

C — stężenie roztworu, wyrażone we względnej liczbie moli podstawowego monomeru na 1 litr roztworu,

K — stała, zależna od rodzaju substancji; można przyjąć, że np. dla polimerów izobutyleny K wynosi $0,75 \cdot 10^{-4}$, dla polimerów styrenu — $1,85 \cdot 10^{-4}$ itd. (Staudinger).

Zależność sformułowaną przez Staudingera można rozpatrywać tylko jako przybliżoną — empiryczną. Wywołała ona szereg sprzeczności; później zaproponowano inne wzory*.

Bardziej skomplikowana i wymagająca wiele czasu jest metoda oznaczania ciśnienia osmotycznego roztworów substancji wielkocząsteczkowych.

Do silnie rozcieńczonych roztworów polimerów o stosunkowo niewielkiej cząsteczce można stosować wzór van't Hoffa

$$M = \frac{RT}{\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{P}{C} \right)},$$

w którym

R — stała gazowa,

T — temperatura bezwzględna,

C — stężenie,

P — oznaczone ciśnienie osmotyczne.

Dla substancji wielkocząsteczkowych do równania tego należy wprowadzać poprawki.

* Równanie Staudingera i inne podobne zależności można stosować tylko do roztworów związków wielkocząsteczkowych o budowie liniowej. Substancje takie w stanie stałym mają zwykle strukturę włóknistą, nitkową.

Dla polimerów o ciężarach cząsteczkowych rzędu kilku tysięcy można stosować metodę krioskopii precyzyjnej.

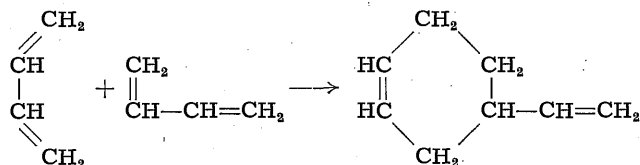
Najbardziej skomplikowana, lecz za to najpewniejsza jest metoda badań związków wielkocząsteczkowych za pomocą ultrawirówki (Svedberg). Ta metoda oznaczania ciężaru cząsteczkowego została nazwana metodą sedymentacyjną.

Polimery o niewielkiej cząsteczce są cieczami lub substancjami mazistymi. Polimery wielkocząsteczkowe są substancjami stałymi, wykazującymi w niektórych przypadkach charakterystyczną elastyczność i plastyczność.

Dla większości wielkocząsteczkowych polimerów liniowych można znaleźć dobre rozpuszczalniki. Polimery o strukturze siatkowej są nierozpuszczalne i w odpowiednich rozpuszczalnikach jedynie pęcznieją.

MECHANIZM POLIMERYZACJI

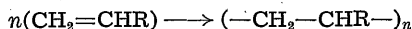
Pierwsze systematyczne badania nad polimeryzacją związków nienasyconych przeprowadził S. L e b i e d i e w, który wykazał, że podczas ogrzewania dienów powstają głównie dimery cykliczne. Z butadienu np. otrzymuje się winylocykloheksen



W tych warunkach wielkocząsteczkowe polimery liniowe tworzą się w stosunkowo niewielkich ilościach.

Zarówno w przemyśle, jak i w laboratoriach przy przeprowadzaniu polimeryzacji zawsze do monomeru wyjściowego dodaje się pewnych substancji, które znacznie przyspieszają reakcję i powodują powstawanie produktów wysoko spolimeryzowanych. W wyniku licznych badań udało się wyjaśnić charakter oddziaływania niektórych z tych dodatków.

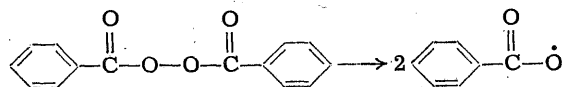
Wiadomo obecnie, że polimeryzacja związków nienasyconych, którą schematycznie wyrazić można prostym równaniem



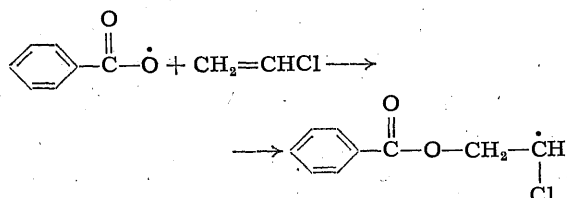
w rzeczywistości jest procesem złożonym, składającym się z wielkiej liczby następujących po sobie reakcji.

W wielu przypadkach polimeryzacja rozpoczyna się od powstania wolnych rodników w środowisku reakcji. W celu przyspieszenia polimeryzacji dodaje się zazwyczaj do związków nienasyconych niewielkie ilości pewnych substancji, które w umiarkowanej temperaturze zdolne są do rozkładu z wydzielaniem wolnych rodników. Do tego celu szeroko stosuje

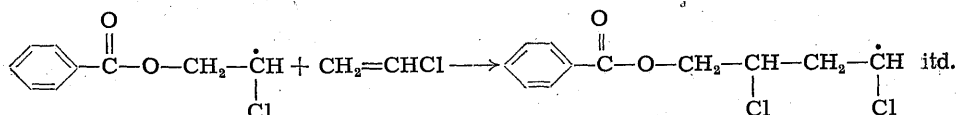
się nadtlenek wodoru oraz różne nadetlenki organiczne, jak np. nadetlenek benzoilu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$)₂. Substancja ta pod wpływem ogrzewania rozkłada się na wolne rodniki, mogące istnieć krótki okres czasu



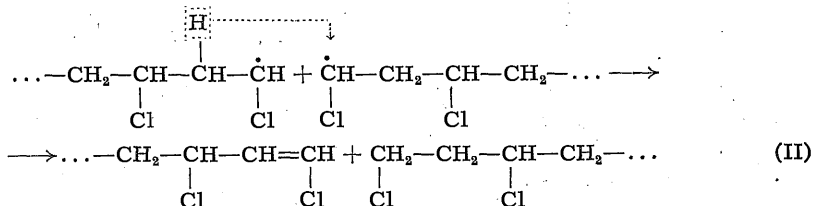
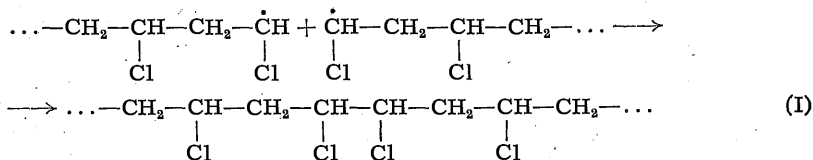
Rodnik taki może przyłączyć się do podwójnego wiązania związku nienasyconego, jak np. do chlorku winylu, i wytworzyć nowy rodnik



Z kolei nowy wolny rodnik przyłącza się do następnej cząsteczki monomeru



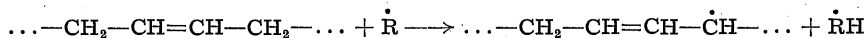
Reakcja powyższa, zwana *reakcją wzrostu łańcucha*, powtarzając się wielokrotnie prowadzi do powstawania długich spolimeryzowanych łańcuchów, zawierających na końcach wolne wartościowości. Ostatnim stadium procesu jest albo wzajemne wysycenie wolnych wartościowości dwóch łańcuchów z wytworzeniem produktu końcowego w postaci cząsteczki polimeru (I), albo reakcja połączona z przegrupowaniem (*dysproporcjonowanie*, II), prowadząca do powstania dwóch trwałych cząsteczek z dwóch wolnych rodników (przerwanie łańcucha):



Przerwanie łańcucha reakcji może nastąpić również w wyniku reakcji między rosnącym łańcuchem i domieszkami ubocznymi, zawartymi w mo-

nomerze. Stąd wynika konieczność zachowania wysokiej czystości monomeru, jeżeli chcemy otrzymać polimery o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym.

W czasie polimeryzacji cząsteczki polimeru mogą również reagować z wolnymi rodnikami. Szczególnie łatwo reaguje przy tym atom wodoru znajdujący się przy atomie węgla sąsiadującym z podwójnym wiązaniem w cząsteczce polimeru

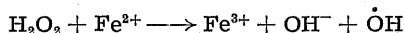


($\dot{\text{R}}$ oznacza tu wolny rodnik).

W wyniku takiej reakcji w cząsteczkach polimerów powstają wolne wartościowości, do których mogą przyłączać się cząsteczki butadienu. W ten sposób powstają polimery o budowie rozgałęzionej i siatkowej (str. 372).

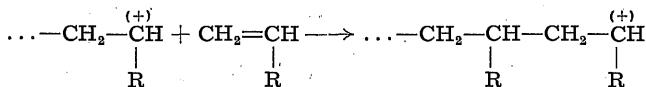
Ciekawym i bardzo ważnym z punktu widzenia techniki sposobem prowadzenia polimeryzacji jest *polimeryzacja emulsyjna*. Przy tym sposobie polimeryzacji monomer przeprowadza się w stan subtelnej emulsji za pomocą wodnego roztworu mydła lub dowolnego innego emulgatora. Wolne rodniki, które zapoczątkowują reakcję polimeryzacji, powstają ze związków nadtlenowych rozpuszczalnych w wodzie.

W celu otrzymania wolnych rodników z nadtlenków często stosuje się pewne reakcje oksydo-redukcyjne. Jako przykład może służyć reakcja między nadtlenkiem wodoru a dwuwartościowym jonem żelaza



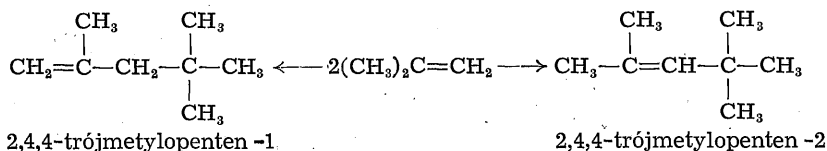
Powstający w tej reakcji wolny rodnik wodorotlenowy przyłącza się do podwójnego wiązania i zapoczątkowuje reakcję łańcuchową. Ponieważ reakcje jonowe przebiegają z wielką szybkością nawet w niskich temperaturach, to stosowanie reakcji redoks(owych) pozwala na prowadzenie polimeryzacji w emulsjach wodnych w niskiej temperaturze (0°, a nawet poniżej). Bardziej szczegółowo o polimeryzacji w emulsjach wodnych patrz str. 381.

Zupełnie inaczej przebiega polimeryzacja pod wpływem takich katalizatorów, jak chlorek glinowy, fluorek borowy, chlorek cynowy i in. W tych warunkach wzrastający łańcuch polimeru nie ma charakteru wolnego rodnika, lecz, jak niektórzy przypuszczają, zawiera bardzo aktywny, naładowany dodatnio trójwartościowy jon węgla, otoczony sześcioma elektronami (*jon karboniowy*). Reakcja wzrostu łańcucha przebiega poprzez przyłączenie cząsteczki monomeru do karboniowego jonu polimeru z równoczesnym przesunięciem ładunku dodatniego:



Cechą charakterystyczną reakcji tego typu jest to, że w pewnych warunkach mogą one przebiegać z olbrzymią szybkością w bardzo niskich temperaturach, prowadząc do powstawania wielkocząsteczkowego produktu. Na przykład polimeryzacja izobutyleny pod wpływem fluorku borowego zachodzi w temp. około -100° .

Wiele związków nienasyconych polimeryzuje pod wpływem mocnych kwasów mineralnych. Jako przykład może służyć polimeryzacja izobutyleny w obecności kwasu siarkowego, odkryta przez Butlerow a, będąca pierwszą zbadaną reakcją polimeryzacji. W tych warunkach głównym produktem polimeryzacji są dimery, np.:



oraz w mniejszych ilościach mieszanina trimerów.

W analogiczny sposób przebiega polimeryzacja izobutyleny na glinach aktywnych, którą badał Lebediew*. Udało mu się wydzielić z produktów polimeryzacji szeregu frakcji, do heptameru $\text{C}_{28}\text{H}_{56}$ włącznie.

Mechanizm niektórych ważnych w praktyce rodzajów polimeryzacji nie jest całkowicie wyjaśniony. Przede wszystkim należy tu wymienić polimeryzację dwuwinyłu pod wpływem metali alkalicznych. Reakcja ta stanowi podstawę pierwszej na świecie metody otrzymywania wysokogatunkowego kauczuku syntetycznego, opracowanej przez Lebediewa. Nie jest również wyjaśniony w dostatecznym stopniu mechanizm polimeryzacji związków nienasyconych pod wpływem związków metaloorganicznych.

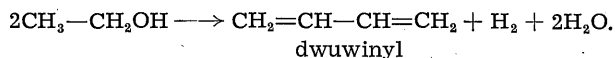
KAUCZUK SYNTETYCZNY

Kauczuk oraz wyroby z kauczuku wulkanizowanego (guma) odgrywają olbrzymią rolę w przemyśle i w gospodarstwie domowym. Wydaje się, że nie ma ani jednej dziedziny gospodarki narodowej, gdzieby nie miały zastosowania w mniejszym lub większym stopniu wyroby gumowe. Dlatego też jest zupełnie zrozumiałe, jak wielkie znaczenie ma rozwój przemysłu kauczuku syntetycznego.

Pierwszą produkcję kauczuku syntetycznego na wielką skalę przemysłową zorganizowano w ZSRR w oparciu o sposób opracowany przez Le-

* Sergiusz Wasiljewicz Lebediew (1874—1934), profesor Wojskowej Akademii Medycznej w Leningradzie. Ukończył uniwersytet w Petersburgu. Twórca radzieckiego przemysłu kauczuku syntetycznego. Opracował metodę otrzymywania dwuwinyłu z alkoholu etylowego.

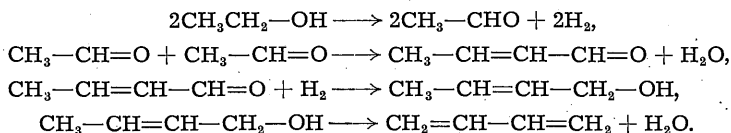
biediewa. Zaproponował on przepuszczanie par alkoholu etylowego w temp. 400—500° nad zmieszanyimi katalizatorami odwodniającymi i odwadniającymi. Sumarycznie proces wyraża się następującym równaniem:



W reakcji tej teoretycznie powinno powstawać 58,7% dwuwinylu w stosunku do ilości użytego alkoholu etylowego. W rzeczywistości otrzymuje się mniejsze ilości dwuwinylu, ponieważ równocześnie z nim powstaje aldehyd octowy, eter etylowy, pseudobutylen, alkohol butylowy, heksadien-2,4 i inne produkty uboczne. Reakcję prowadzi się w pionowych retortach metalowych, ogrzewanych z zewnątrz. Dwuwinyl wydziela się z gazów i poddaje wymyciu wodą (od aldehydu), a następnie rektyfikacji pod ciśnieniem. Oczyszczony dwuwinyl poddaje się polimeryzacji w fazie ciekłej, przy użyciu sodu metalicznego lub innych katalizatorów.

Mechanizm otrzymywania dwuwinylu metodą Lebiediewa jest prawdopodobnie następujący (Kagan, Gorin).

Początkowo powstają dwie cząsteczki aldehydu octowego, które następnie ulegają kondensacji na aldehyd krotonowy. Wodór wydzielający się podczas tworzenia się aldehydu octowego uwodornia aldehyd krotonowy tworząc buten-2-ol-1. Ten ostatni odłącza składniki wody w położeniu 1,4 i przechodzi w butadien:



Prawie równocześnie z pracami Lebiediewa nad syntezą kauczuku Byzow badał możliwości otrzymywania dwuwinylu, na skalę przemysłową, z produktów pirolizy pozostałości podestylacyjnych ropy naftowej*. Użył on jednak mniejszą wydajność dwuwinylu niż Lebiediew.

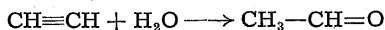
Przez odwodnienie pinakonu można otrzymać węglowodór 2,3-dwumetylobutadien $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, który podczas polimeryzacji daje produkt podobny do kauczuku, zwany *metrylokauczukiem*. Polimer taki otrzymał po raz pierwszy Kondakow (1900—1913).

Niemcy, które nie dysponowały ani zasobami surowca roślinnego (ziarna i ziemniaków) do produkcji alkoholu, ani poważnymi źródłami surowca naftowego, pozbawione były możliwości otrzymywania dwuwinylu z alkoholu lub z gazów krakingowych. Dlatego do syntezy dwuwinylu wykorzystano tam acetylen otrzymywany z węgla poprzez węglík wapienowy.

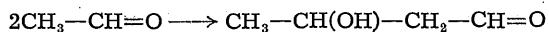
* Nad pirolizą ropy naftowej w celu otrzymania dwuwinylu Byzow pracował już od r. 1913.

Dawniejszy sposób syntezy można przedstawić schematycznie w sposób następujący:

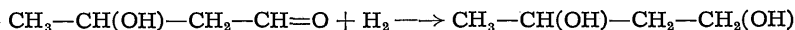
1) otrzymanie aldehydu octowego z acetylenu według reakcji Kuczerowa (w obecności soli rtęci)



2) kondensacja alkaliczna aldehydu na aldol



3) redukcja aldolu na butylenoglikol-1,3

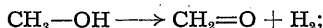


4) odwodnienie glikolu nad katalizatorem fosforanowym



Nowszy sposób jest następujący:

1) otrzymanie aldehydu mrówkowego z metanolu (syntetycznego)



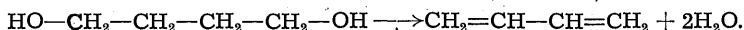
2) otrzymanie butynodiolu-1,4 przez kondensację acetylenu z aldehydem mrówkowym (nad miedzią jako katalizatorem)



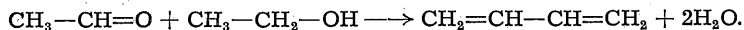
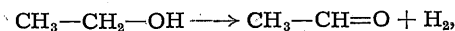
3) uwodornienie butynodiolu-1,4 na butanodiol-1,4



4) odwodnienie butanodiolu-1,4 na dwuwinył



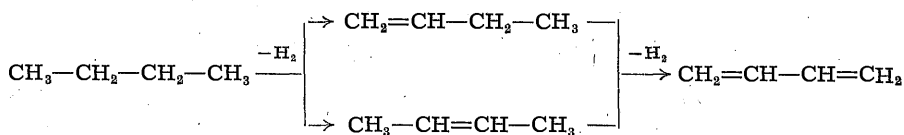
W USA produkcja kauczuku syntetycznego zaczęła się rozwijać dopiero w okresie drugiej wojny światowej. Do otrzymania dwuwinyłu wykorzystano starą metodę Ostromyslenskigo (1912—1915), bardziej skomplikowaną niż metoda Lebediewa. Z alkoholu otrzymywano aldehyd octowy, a następnie przepuszczano mieszaninę alkoholu i aldehydu nad katalizatorami zawierającymi Al_2O_3



Na skutek kondensacji alkoholu z aldehydem powstaje prawdopodobnie jako produkt przejściowy glikol butylenowy (str. 356).

Równocześnie z realizacją metody Ostromyslenskigo, w USA uruchomiono produkcję dwuwinyłu z frakcji C_4 gazów krakingowych, wykorzystując do tego celu szereg prac nad katalitycznym odwodornieniem

butanu i butylenów, wykonanych w ZSRR. Sposób ten polega na odwodornieniu węglowodorów nad katalizatorami, zawierającymi chrom i glin, w temp. 500—600°

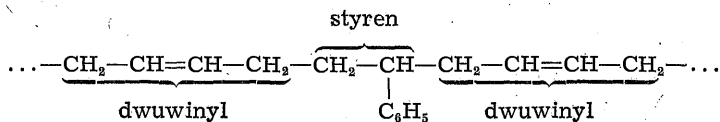


W latach 1922—1925 dokonano pierwszych badań nad polimeryzacją dienów w emulsjach wodnych, używając związków nadtlennowych do zapoczątkowania polimeryzacji. Metoda polimeryzacji w emulsji polega na tym, że węglowodory emulguje się w obecności nadtlenników wodą zawierającą 3—5% specjalnego emulgatora. Jako emulgator służą mydła, sole sodowe aromatycznych kwasów sulfonowych („nekale”) itp. Do zapoczątkowania polimeryzacji można użyć nadtlenu wodoru, nadsiarczanów, nadtlenu benzoilu itp.

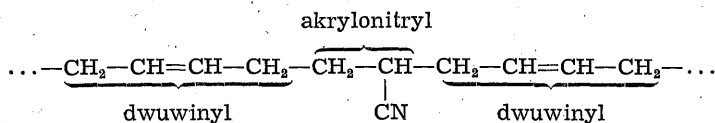
W miarę polimeryzacji powstaje trwała emulsja, przypominająca swoim wyglądem mleko, zwana *syntetycznym lateksem*.

Po oddestylowaniu nadmiaru nie spolimeryzowanych węglowodorów, lateks poddaje się koagulacji przez zakwaszenie i dodanie roztworu soli kuchennej. Skoagulowaną masę przemycia się, walcuje i suszy.

Metoda polimeryzacji dienów (i niektórych innych związków nienasyconych) w emulsji jest ciekawa dlatego, że jako produkt pierwotny powstaje trwała emulsja wodna, zawierająca kauczuk w postaci drobniutkich cząstek, tj. syntetyczny lateks, który jest dogodny w użyciu dla wielu dziedzin techniki. Poza tym sposób ten umożliwia otrzymywanie kopolimerów z różnych dienów i związków zawierających grupę winylową, co stwarza wielką różnorodność kauczuków syntetycznych, wykazujących rozmaite specyficzne własności, cenne dla przemysłu. Na przykład badania polimeryzacji w emulsji doprowadziły do opracowania (1930 r.) metod kopolimeryzacji butadienu ze styrenem, akrylonitrylem itp. Kauczuki będące kopolimerami butadienu ze styrenem (25% styrenu) lub z akrylonitrylem (20—25% akrylonitrylu) produkowane były w Niemczech („Buna S” i „Buna N”) oraz w USA (również „Buna S” i kauczuk GRS). W wyniku kopolimeryzacji nie powstają mieszaniny dwóch związków wielko-cząsteczkowych, lecz substancje, w których spolimeryzowane łańcuchy zbudowane są z cząsteczek obu monomerów, jak np. przy polimeryzacji dwuwinylu ze styrenem



lub z nitylem kwasu akrylowego



Gumy otrzymywane z kopolimerów dwuwinyłu z akrylonitrylem wyróżniają się wielką odpornością na działanie benzyny, nafty i olejów pochodzących z ropy naftowej.

Specjalny typ kauczuku syntetycznego stanowią *kauczuki chloroprenowe*, będące produktami polimeryzacji 2-chlorobutadienu-1,3, tzw. *chloroprenu* (str. 356).

Przy polimeryzacji chloroprenu w emulsjach wodnych powstaje lateks, z którego przez koagulację wydziela się kauczuk. Polimery takie, produkowane w USA, noszą nazwę handlową „neopren”.

Kauczuki chloroprenowe wykazują szereg cennych własności, jak np. odporność na działanie olejów, co daje im przewagę nad kauczukiem naturalnym w zastosowaniu do wyrobu pewnych przedmiotów niezbędnych w technice. Wadą tego rodzaju kauczuku jest niemożliwość otrzymania jednolitych mieszanin z kauczukami butadienowymi i kauczukiem naturalnym.

Zupełnie szczególne miejsce zajmuje produkt kopolimeryzacji izobutyleny z niewielkimi ilościami dienów (izoprenu, dwuwinyłu), prowadzonej w niskiej temperaturze, zwany *butylokauczukiem*. Produkty polimeryzacji izobutyleny prowadzonej w niskiej temperaturze, tzw. *poliizobutyleny* (str. 341), przypominają całkowicie kauczuk, lecz pozbawione są zdolności do wulkanizacji, tj. przejścia ze stanu plastycznego w stan elastyczny. Tłumaczy się to brakiem podwójnych wiązań w cząsteczkach polimeru. Okazało się jednak, że poliizobutyleny zyskują zdolność do wulkanizacji, kiedy stają się przynajmniej w niewielkim stopniu nienasycone. Można to osiągnąć przez dodanie 2—3% dienu do izobutyleny w czasie polimeryzacji. Powstające przy tym produkty — butylokauczuki — wykazują w stanie zwulkanizowanym szereg bardzo cennych własności: są one mało przenikliwe dla gazów, nie ulegają zmianom na skutek działania tlenu powietrza (nie zachodzi „starzenie”), nie niszczą się pod wpływem ozonu oraz promieni ultrafioletowych, nie ulegają prawie działaniu kwasów itp. Jednak skomplikowane procesy technologiczne otrzymywania butylokauczuku przeszkadzają, jak dotychczas, w rozwoju jego produkcji na szerszą skalę.

Kauczuki syntetyczne odznaczają się słabymi własnościami klejącymi (z wyjątkiem kauczuków chloroprenowych) oraz nieco mniejszą elastycznością niż kauczuk naturalny. Jednocześnie wiele kauczuków syntetycznych ma własności specyficzne, przewyższające znacznie własności

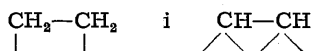
kauczuku naturalnego, jak np.: odporność na działanie olejów i paliw płynnych, odporność termiczną, nieprzenikliwość dla gazów, trwałość chemiczną itp.

Uruchomienie w ZSRR produkcji kauczuku syntetycznego pozwoliło otrzymywać z rodzimych produktów syntetycznych większą część wyrobów gumowych.

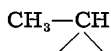
CHARAKTER ZWIĄZKÓW NIENASYCONYCH

Zgodnie z teorią budowy chemicznej Butlerowa pogląd na charakter związków nienasyconych uzależniony jest od pojęcia o istocie podwójnych i potrójnych wiązań między atomami węgla. Zakłada się, że siła powinowactwa chemicznego wiążącego atomy dzieli się na oddzielne części (jednostki powinowactwa) i że węgiel jest zawsze czterowartościowy. Dlatego budowę związków nienasyconych wyraża się wzorami o dwóch lub trzech kreskach wartościowości łączących symbole atomów węgla.

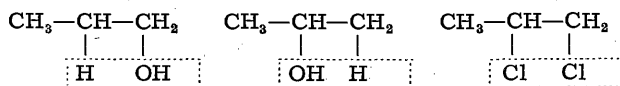
Jeżeli jednak założymy, że węgiel może przejawiać w związkach różną wartościowość, to można byłoby przypuszczać, że w etylenie występuje on jako pierwiastek trójwartościowy, a w acetylenie — jako dwuwartościowy. Można byłoby również założyć, że węgiel pozostaje czterowartościowy, i budowę tych węglowodorów wyrażać wzorami z wolnymi wartościowościami:



Jeżeli założymy, że węgiel może być dwuwartościowy, to dla etylenu można również przyjąć wzór niesymetryczny



Jednak przypuszczenie to zostało obalone już w pierwszych latach istnienia teorii budowy chemicznej, ponieważ produktem przyłączenia chloru do takiej substancji powinien być chlorek etylidenu $\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$, a tymczasem w rzeczywistości otrzymuje się symetryczny dwuchloroetan $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$. Ponadto udowodniono, że w związkach nienasyconych „trójwartościowymi” okazują się dwa sąsiednie atomy węgla. Propylen np. tworzy się z alkoholu propylowego, alkoholu izopropylowego, 1,2-dwuchloropropanu itp. w sposób następujący:



Wzory z wolnymi wartościowościami zostały wkrótce odrzucone, ponieważ nie powiodły się w owych czasach próby otrzymania rodników

(z wolnymi wartościami): metylu CH_3 —, etylu C_2H_5 —, metylenu CH_2 < itp.

Schorlemmer* (1863) udowodnił, że na skutek działania metali na jodek metylu oraz podczas elektrolizy kwasu octowego nie powstaje wolny metyl CH_3 , lecz etan, który jest identyczny z produktem redukcji jodku etylowego. W analogiczny sposób, na skutek działania metali na inne chlorowcoalkany, tworzą się nie wolne rodniki, lecz węglowodory powstałe przez połączenie dwóch rodników. Przez działanie metali na jodek metylenu CH_2J_2 Butlerow otrzymał nie wolny metylen, lecz głównie etylen oraz inne węglowodory o wzorze C_nH_{2n} . Nie udało się również próby otrzymania wolnego etylidenu $\text{CH}_3\text{—CH}$ przez działanie metali na chlorek etylidenu. Dopiero stosunkowo niedawno udowodniono (P a n e t h) możliwość otrzymywania najprostszyc wolnych rodników jako substancji istniejących bardzo krótki okres czasu (str. 367).

Dlatego trzeba było przyjąć, że wiązania typu etylenu i acetyleny powstają zawsze kosztem wartościowości dwóch sąsiednich atomów węgla i przyjąć możliwość istnienia wiązań podwójnych i potrójnych między atomami węgla.

Wzory z wiązaniami podwójnymi i potrójnymi prowadzą jednak do następującej zasadniczej sprzeczności. Zdawałoby się, że wiązanie podwójne lub potrójne powinno być trwalsze od pojedynczego i że substancje zawierające takie *wielokrotne wiązania* nie powinny w rzeczywistości przejawiać charakteru nienasyconego, tj. skłonności do reakcji przyłączania. Tymczasem substancje takie wykazują zdolność do przyłączania oraz zdolność do rozrywania cząsteczki, w pewnych warunkach, właśnie w miejscu podwójnego lub potrójnego wiązania.

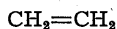
Nienasycony charakter wiązań wielokrotnych nasuwał chemikom przekonanie, że przy powstawaniu takich wiązań atomy zużywają na wzajemne połączenie nie całą ilość energii chemicznej, lecz zachowują jeszcze jakiś zapas potencjalnej energii chemicznej — jakieś szczątkowe powinowactwo.

* Karol Schorlemmer (1834—1892) urodził się w Darmstadt w Niemczech, lecz swoją działalność naukową rozwinął w Anglii, dokąd przeniósł się w 1858 r. Największą jego zasługą dla chemii są badania w dziedzinie syntezy węglowodorów i innych związków szeregu tłuszczowego z najprostszego węglowodoru — metanu. Oprócz tych klasycznych badań pozostawił on szereg prac z dziedziny chemii teoretycznej. W 1871 r. wybrany został na członka Towarzystwa Królewskiego (Angielskiej Akademii Nauk). W 1874 r. stworzono dla niego katedrę chemii organicznej w Owen College, a wkrótce potem uniwersytet w Glasgow nadał mu tytuł doktora honoris causa. Będąc wielkim badaczem-chemikiem, Schorlemmer był jednocześnie postępowym działaczem społecznym, aktywnym członkiem Socjalistycznej Partii Niemiec i w pracy swojej kierował się metodą dialektyczną. Był blisko związany z Marksem i Engelsem. Spód pióra Engelsa wyszło również pośmiertne wspomnienie napisane w r. 1892, w dniu pogrzebu Schorlemmera w Manchester.

W celu wyjaśnienia powinowactwa szczątkowego wysunięto szereg specjalnych hipotez i założeń. Z hipotez tych można wspomnieć o tzw. hipotezie napięć Bayera (1885). Przyjmując, że w atomie węgla siły powinowactwa skierowane są zwykle od środka do wierzchołków czworosianna umiarowego i tworzą między sobą kąty $109^{\circ}28'$, Bayer założył, że na skutek powstawania wiązań podwójnych lub potrójnych kierunki sił wartościowości ulegają odchyleniu ku linii łączącej środki atomów. Jak łatwo obliczyć, wielkość takich odchylen wynosi $54^{\circ}44'$ dla wiązania podwójnego i $70^{\circ}32'$ dla wiązania potrójnego.

Przy takim założeniu istnienie energii potencjalnej, której miarą są wielkości tych odchylen, jest przyczyną specyficznych własności związków nienasyconych.

Inne wyjaśnienie szczególnych własności związków nienasyconych dał Ilinski, który w r. 1887 wysunął przypuszczenie o możliwości „podziału” jednostki wartościowości i istnieniu „powinowactwa szczątkowego” w atomach związanych wiązaniem wielokrotnym. Znacznie później (1899 r.) wyjaśnienie to zostało rozwinięte przez Thielego w jego teorii „wartościowości cząstkowych”. Thiele uważał, że kierunki sił powinowactwa nie ulegają odchyleniu, lecz w wiązaniach wielokrotnych atomy węgla wiąże tylko ta składowa tych sił, której kierunek zgodny jest z linią łączącą środki atomów, a składowe prostopadłe do linii łączącej te środki nie są zużywane na wiązania atomów i powodują istnienie „powinowactwa szczątkowego”. To „powinowactwo szczątkowe” Thiele nazwał *wartościowością szczątkową* lub *cząstkową* i wyrażał linią kropkowaną, np.



Teorię swoją wykorzystał Thiele do wyjaśnienia szczególnych własności związków o wiązaniach podwójnych sprzężonych oraz związków aromatycznych. Musiał on zrobić przy tym dodatkowe założenie, że wartościowości cząstkowe wewnętrznych par atomów przy wiązaniach sprzężonych mogą się wysycać całkowicie lub częściowo, zubożniać, wiązać



Miedzy atomami 2 i 3 powstaje więc potencjalne (ukryte) podwójne wiązanie, wyrażone kreską wartościowości i łukiem (w odróżnieniu od zwykłego podwójnego wiązania, wyrażonego dwiema kreskami wartościowości). Natomiast szczątkowe wartościowości atomów 1 i 4 pozostają wolne i przejawiają swoją obecność w reakcjach przyłączania (przyłączanie w pozycji 1,4).

Poglądy Wernera (1891) o swego rodzaju promienistym rozprzestrzenianiu się powinowactwa chemicznego oraz poglądy Cziczibabina (1910—1912) o zmiennej wartościowości węgla, określanej liczbą atomów związanych bezpośrednio z danym atomem węgla, nie zostały w swoim czasie przyjęte (patrz również str. 120 i nast.).

Z punktu widzenia teorii elektronowej podwójne wiązanie powstaje z dwóch par elektronów należących do dwóch łączących się atomów węgla. Jedna para tworzy przy tym zwykle wiązanie atomowe, czyli wiązanie σ , druga zaś para elektronów tworzy wiązanie o innym charakterze, zwane wiązaniem π . Szczególna konfiguracja chmury elektronowej wiązania π powoduje ustalenie się kierunków pozostałych czterech kowalencyjnych wiązań σ należących do dwóch atomów węgla związanych podwójnym wiązaniem. Okazuje się, że wiązania te leżą w jednej płaszczyźnie tworząc między sobą oraz z kierunkiem wiązania σ wiążącego atomy węgla związane podwójnie kąt równy 120° (patrz str. 116).

Wiązanie podwójne energetycznie nie jest dwukrotnie silniejsze od wiązania pojedynczego. Odpowiednie wielkości energii wiązań C—C i C=C wynoszą 62,77 i 101,16 kcal/mol (str. 478).

W przypadku potrójnego wiązania, powstałego z udziałem trzech par elektronów, przyjmuje się, że jedna para tworzy wiązanie σ , a dwie pozostałe pary tworzą dwa wiązania π . Powoduje to w acetylenie i jego pochodnych ustalenie kierunków pozostałych dwóch wiązań σ wzdłuż kierunku wiązania σ łączącego atomy węgla w ten sposób, że kąty między wszystkimi wiązaniami σ wynoszą 180° (patrz rys. 13 na str. 117).

Energia potrójnego wiązania C $\equiv$ C wynosi tylko 128,15 kcal/mol.

Wiązania podwójne i potrójne charakteryzują się mniejszą odległością między atomami węgla w porównaniu z wiązaniem pojedynczym. W przypadku wiązania podwójnego odległość C=C wynosi około 1,33 Å, a wiązania potrójnego C $\equiv$ C — 1,20 Å, tymczasem w związkach z wiązaniami pojedynczymi odległość C—C równa jest 1,53—1,54 Å.

Teoria elektronowa wiązań wielokrotnych omówiona jest bardziej szczegółowo we wstępie na str. 112 i nast.

STEREOCHEMIA POCHODNYCH ETYLENU

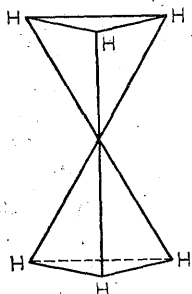
W związkach nasyconych wszystkie cztery wiązania atomowe atomu węgla należą do typu wiązań σ . Powoduje to czworościennie rozmieszczenie podstawników (związanych z atomem węgla), przy czym kąt między wiązaniami σ powinien wynosić $109^\circ 28'$. W tym przypadku możemy korzystać z czworościennego modelu van't Hoffa (str. 70).

W przypadku dwóch atomów węgla związanych wiązaniem σ otrzymujemy model przedstawiony na rysunku 22.

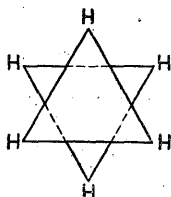
Według hipotezy van't Hoffa możliwy jest swobodny obrót takich czworościanów wokół osi łączącej ich środki. W ten sposób tłumaczono brak izomerii, związanej z niejednakowym kątem obrotu czworościanów względem siebie.

Obecnie należy przyjąć, że obrót taki jest jednak do pewnego stopnia ograniczony.

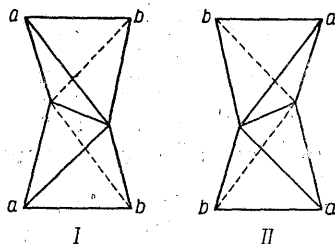
Dokładniejsze badania własności cząsteczek wskazują, że swobodny obrót hamowany jest przez oddziaływanie różnych podstawników znajdujących się przy atomach węgla związanych pojedynczym wiązaniem (wiązaniem σ). Na przykład, w cząsteczce etanu atomy wodoru wskutek wzajemnego odpychania dążą do zajęcia takiego położenia, w którym jeden czworościan obrócony jest o 60° w stosunku do drugiego, jak to ilustruje rzut na rysunku 23. Taki układ jest uboższy w energię o 3 kcal/mol od układu, w którym atomy wodoru rozmieszczone są jeden nad drugim (rys. 23). Jednak niezależnie od tego energia wewnętrzna cząsteczek etanu w niezbyt wysokich temperaturach jest tak duża, że obroty mogą łatwo zachodzić (do jednego obrotu na 10^{-10} sek).



Rys. 22.



Rys. 23.



Rys. 24.

W długich łańcuchach węglowych, dzięki możliwości obrotu poszczególnych atomów wokół wspólnych osi (wiązań), mogą, ogólnie biorąc, powstawać przejściowo układy zakrzywione, a nawet spiralne. Okazuje się jednak, że w tym przypadku najkorzystniejszy energetycznie jest układ zygzakowaty (str. 653).

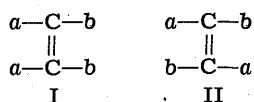
Podwójne wiązania można również przedstawić, używając modeli van't Hoffa, za pomocą czworościanów połączonych wzdłuż wspólnej krawędzi (rys. 24). Pogląd taki daje naturalnie nieprawdziwy obraz przestrzennego rozmieszczenia wartościowości w cząsteczce, w której każdy z dwóch atomów węgla tworzących podwójne wiązanie związany jest z innymi atomami trzema wiązaniami σ i jednym wiązaniem π^* . Modele te dają jednak słuszny obraz rozmieszczenia czterech podstawników przy atomach węgla związanych podwójnym wiązaniem. Okazuje się, że pod-

* Gdyby czworościenny model prawidłowo przedstawiał budowę przestrzenną cząsteczki z podwójnym wiązaniem między atomami węgla, to w olefinach odległości $C=C$ powinny by wynosić tylko 1,26 Å, gdy tymczasem w rzeczywistości wynoszą one 1,33 Å (str. 649).

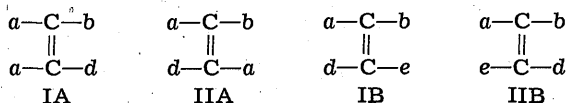
stawniki te — a , b , c , d — leżą w jednej płaszczyźnie, zgodnie z założeniami współczesnej teorii wiązań wielokrotnych pomiędzy atomami węgla. Takie wiązania podwójne charakteryzują się hybrydyzacją sp^2 (str. 116). Dlatego i w tym przypadku, w celu lepszego zobrazowania możemy nadal posługiwać się modelem czworościennym.

Z rozpatrzenia modelu czworościennego wynika, że jeżeli podstawniki a i b (atomy lub rodniki) przy każdym z dwóch atomów węgla są różne, wówczas możliwe są dwa rodzaje rozmieszczenia przestrzennego tych podstawników (patrz rys. 24). W przypadku I oba podstawniki a znajdują się z jednej strony, oba zaś podstawniki b z drugiej strony płaszczyzny przechodzącej przez oba atomy węgla i prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki. W przypadku II z każdej strony tej płaszczyzny znajduje się jeden podstawnik a i jeden podstawnik b . Modele I i II są różne, lecz nie są wzajemnym odbiciem lustrzanym.

Modele te można również przedstawić wzorami rzutowymi:



Dwa podobne układy otrzymuje się również wówczas, kiedy atomy węgla związane są z trzema lub czterema różnymi podstawnikami, np.:



A zatem dla pochodnych etylenu, oprócz izomerii strukturalnej, można również oczekiwać szczególnego rodzaju izomerii przestrzennej. Pojawiania się tego rodzaju izomerii należy oczekiwać we wszystkich tych przypadkach, kiedy każdy z dwóch atomów węgla połączonych podwójnym wiązaniem związany jest z dwoma różnymi podstawnikami.

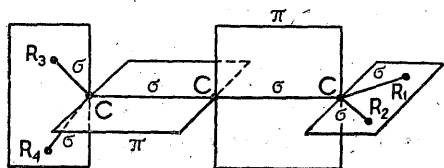
W obecnych czasach można uważać za udowodnione, że we wszystkich przypadkach odpowiadających powyższemu warunkowi obserwuje się szczególnego rodzaju stereoizomerię, zwaną *izomerią cis-trans* lub *izomerią geometryczną*. Izomery odpowiadające układowi I nazywają się *izomerami cis* (od przysłowka łacińskiego *cis*, oznaczającego „z tej strony”), te zaś, które odpowiadają układowi II, nazywamy *izomerami trans* (*trans* — „z tamtej strony”).

Dla układu IB i IIB nazwy izomerów *cis* i *trans* można stosować tylko umownie.

Przypadki tego rodzaju izomerii pochodnych etylenu znane były dużo wcześniej, zanim wyjaśnione zostały przyczyny występowania stereoizo-

merów *cis* i *trans*. Objaśnienie tego zjawiska, na którego możliwość wskazywał już van't Hoff, zostało później szczegółowo rozwinięte przez Wislicenusa.

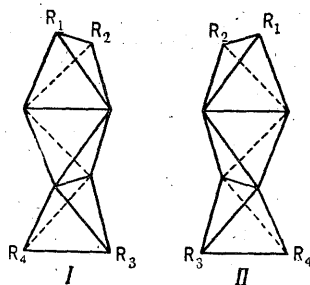
Wislicenus odkrył w 1900 r. izomerię pseudobutyleny, mającego budowę symetrycznego dwumetyloetyleny $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ (butenu-2). Jest to najprostszy homolog etylenu, dla którego możliwa jest izomeria geometryczna. Węglowodór o takiej budowie otrzymano w dwóch formach, różniących się zarówno właściwościami fizycznymi, jak i reakcjami chemicznymi. Z charakterystycznymi cechami izomerii geometrycznej zapoznamy się dokładniej na przykładach lepiej zbadanych kwasów nienasyconych jedno- i dwukarboksylowych (str. 408 i nast. oraz 454 i nast.).



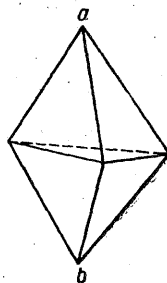
Rys. 25.

Brak możliwości swobodnego obrotu wokół podwójnego wiązania umożliwia występowanie ciekawego rodzaju izomerii w przypadku pochodnych allenu.

Schemat rozmieszczenia wiązań w cząsteczce allenu przedstawiony jest na rysunku 25. Ze schematu tego widać, że w przypadku różnych podstawników R_1 , R_2 , R_3 i R_4 cząsteczka pochodnej allenu powinna istnieć



Rys. 26.



Rys. 27.

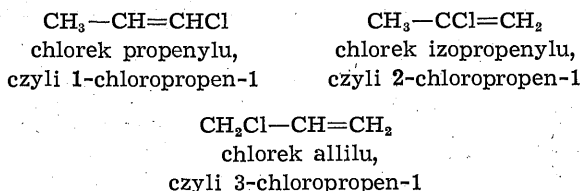
w postaci dwóch struktur enancjomorficznych, odpowiadających przedmiotowi i jego odbiciu w lustrze. Jest to więc przypadek izomerii optycznej bez węgla asymetrycznego (asymetria całej cząsteczki). Możliwość takiej izomerii wynika również z modeli van't Hoffa (porównaj rys. 26 I i II). Tego rodzaju izomerii nie stwierdzono dotąd doświadczalnie, jednak analogiczny przypadek izomerii optycznej bez asymetrycznego atomu węgla znany jest dla bardziej skomplikowanego przypadku występowania podwójnego wiązania obok pierścienia zamkniętego (patrz kwas metylocykloheksylenooctowy, t. II).

Według van't Hoffa model potrójnego wiązania przedstawiają dwa czworosciany złożone podstawami i tworzące podwójną piramidę trygonalną* (rys. 27). Na skutek całkowitej symetrii rozmieszczenia grup *a* i *b* możliwość stereoizomerii jest tu wykluczona. Do tego samego wniosku prowadzi również rozpatrzenie kombinacji wiązania σ z dwoma wiązaniami π (str. 115). Zgodnie z tym, dla pochodnych acetyleny znamy w rzeczywistości tylko jeden rodzaj izomerii, związany z izomerią rodników znajdujących się przy atomach węgla połączonych wiązaniem potrójnym.

CHLOROWCOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW SZEREGU ETYLENU I ACETYLENU

Od etylenu można wyprowadzić tylko jedną chloropochodną jednopodstawioną, a mianowicie *jednochloroetylen* $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, czyli, według słownictwa systematycznego, *chloroeten*, zwany zazwyczaj *chlorkiem winylu* (jednowartościowy rodnik $\text{CH}_2=\text{CH}-$ nazywa się *winylem*), i odpowiednio do niego — *bromek winylu* $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ oraz *jodek winylu* $\text{CH}_2=\text{CHJ}$.

Od propylenu można wyprowadzić już trzy izomery:



Jednochlorowcowe pochodne węglowodorów szeregu etylenowego można rozdzielić na trzy grupy różniące się charakterem chemicznym:

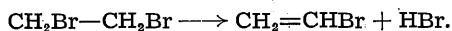
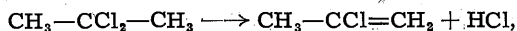
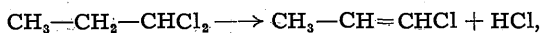
1. Związki, w których atom chlorowca znajduje się przy jednym z atomów węgla tworzących podwójne wiązanie.

2. Związki, w których atom chlorowca związany jest z atomem węgla sąsiadującym z podwójnym wiązaniem. Zalicza się tu pochodne rodnika allilu, np. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$.

3. Związki z atomem chlorowca znajdującym się przy dowolnym atomie węgla bardziej oddalonym od podwójnego wiązania. W związkach tych atom chlorowca zachowuje się w ten sam sposób, jak w cząsteczkach chlorowcopochodnych nasyconych.

* Modele van't Hoffa i w tym przypadku nie odpowiadają stosunkom geometrycznym. Mianowicie odległość $\text{C}\equiv\text{C}$, która powinna wynosić 0,77 Å, w rzeczywistości równa jest 1,2 Å (str. 649).

Związki pierwszej grupy otrzymuje się zwykle przez oderwanie jednej cząsteczki chlorowcowodoru (najczęściej za pomocą alkoholowych roztworów wodorotlenków alkalicznych) od dwuchlorowcowych związków nasyconych, w których atomy chlorowca znajdują się przy jednym lub dwóch sąsiednich atomach węgla (str. 341), np.:



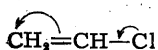
Inny sposób otrzymywania takich związków chlorowcowych polega na przyłączeniu cząsteczki kwasu chlorowcowodorowego do węglowodorów szeregu acetylenu (str. 342)



Najbardziej charakterystyczną własnością związków chlorowcowych tej grupy jest bardzo mała ruchliwość atomu chlorowca. Bromek winylu nie wymienia bromu na grupę wodorotlenową ani z wodą, ani z alkalią, nie reaguje z octanem srebrnym w temp. 100°, nie wymienia bromu i nie tworzy amin przez ogrzewanie z amoniakiem nawet w temp. 150°, nie reaguje ani z cyjankiem potasowym, ani srebrnym.

Brak aktywności chlorowca w związkach typu chlorku winylu można objaśnić w sposób następujący.

Elektrony π tworzące podwójne wiązanie mogą oddziaływać na wolne pary elektronów atomu chlorowca. Oddziaływanie to powinno doprowadzić do stworzenia przez wszystkie te elektrony jak gdyby wspólnej chmury elektronowej



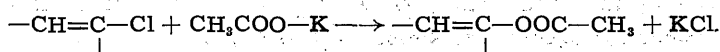
co wyrażają zakrzywione strzałki w podanym wzorze. Zrozumiałe jest, że zmienia się przy tym nieco charakter wiązania $\text{C}=\text{C}$, które staje się częściowo podobne do wiązania pojedynczego, a wiązanie $\text{C}-\text{Cl}$ nabiera cech wiązania podwójnego.

Prawdopodobieństwo takiego założenia potwierdza fakt, że w chlorku winylu odległość $\text{C}-\text{C}$ jest zwiększona w porównaniu z tą odległością np. w etylenie (wynosi ona 1,38 Å zamiast 1,34 Å). Natomiast odległość $\text{C}-\text{Cl}$ jest w chlorku winylu zmniejszona z odległości 1,76—1,77 Å, obserwowanej u chlorowcopochodnych nasyconych, do 1,69 Å.

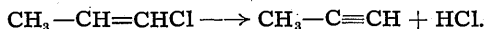
Przesunięcie zagęszczenia chmury wyrażone strzałkami w wyżej podanym wzorze wpływa na zmniejszenie polarności wiązania $\text{C}-\text{Cl}$ w chlorku winylu. Moment dipolowy chlorku winylu wynosi tylko 1,44 D, gdy tymczasem w chlorku etylu — 1,92 D.

Zmniejszenie polarności wiązania $\text{C}-\text{Cl}$ osłabia ruchliwość chlorowca w chlorku winylu i powoduje wzmocnienie tego wiązania.

Jednak w r. 1931 Grignard wykazał, że pewne związki zawierające atom chlorowca przy atomie węgla podwójnie związanym stosunkowo łatwo reagują z octanem potasowym w roztworze alkoholowym, tworząc estry odpowiednich alkoholi nienasyconych

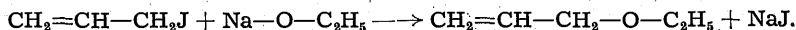
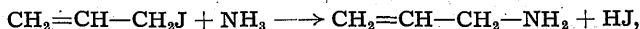


W reakcjach tych bardzo często zachodzi oderwanie cząsteczki chlorowcowodoru i powstanie węglowodoru szeregu acetylenu



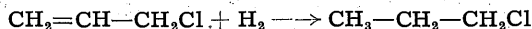
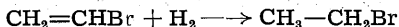
Związki typu chlorku winylu wykazują niezwykle dużą zdolność do polimeryzacji, tworząc wielkocząsteczkowe bezpostaciowe substancje, podobne do kauczuku, jak np. $(-\text{CH}_2-\text{CHBr}-)_x$. Produkt ten własnościami swoimi przypomina twardą gumę (ebonit).

Związki chlorowcowe rodnika allilu i inne związki tego typu dają wszystkie reakcje wymiany, podobnie jak chlorowcoalkany, lecz o wiele łatwiej, np.:

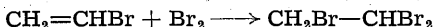


Wszystkie chlorowcowe związki nienasycone wykazują ogólnie te same własności, co związki szeregu etylenowego, tj. zdolność do reakcji przyłączania, łatwego utleniania się itd. (str. 334 i nast.).

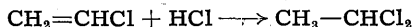
Przyłączenie cząsteczki wodoru, w obecności katalizatorów, prowadzi do powstania chlorowcoalkanów:



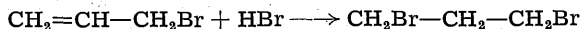
Przyłączenie chlorowca prowadzi do powstawania trójchlorowcopochodnych węglowodorów nasyconych, np.:



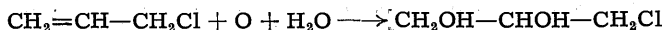
Przyłączenie chlorowcowodorów do związków typu chlorku winylu daje, zgodnie z regułą Markownikowa, pochodne dwuchlorowcowe typu chlorku etylidenu, np.



Przeciwnie, przyłączenie chlorowcowodorów do związków typu chlorku allilu nie zachodzi w niskich temperaturach zgodnie z regułą Markownikowa i prowadzi do powstawania związków chlorowcowych z atomami chlorowca przy oddalonych atomach węgla

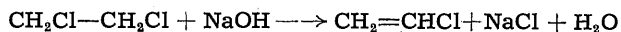


Utlenianie nadmanganianem potasowym, połączone z powstawaniem alkoholi dwuwodorotlenowych, zachodzi łatwo tylko w przypadku związków typu chlorku allilu, np.

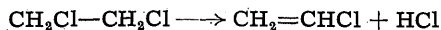


Chlorek winylu $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ jest bezbarwnym gazem, ulegającym łatwo skropleniu w temp. -13° na ciecz o gęstości 0,969, krzepnącą w temp. $-159,7^\circ$. Wykazuje pewne własności narkotyczne.

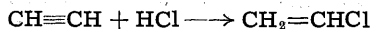
Chlorek winylu otrzymuje się przez działanie stężonego roztworu wodorotlenku sodowego na dwuchloroetan w temp. 50—60°



lub przez pirolizę dwuchloroetanu nad tlenkiem glinowym w temp. 350°



oraz przez przyłączenie chlorowodoru do acetyleny w obecności wodnego roztworu chlorku rtęciowego



Chlorek winylu ulega polimeryzacji pod wpływem światła słonecznego. Polimeryzację utrudniają ślady jodu.

Duże znaczenie przemysłowe uzyskały polimery chlorku winylu, otrzymywane przez polimeryzację w emulsjach wodnych w obecności związków nadtlennych. Polimery takie znane są pod nazwą *żywicy polichlorowinyłowych* (lub *winyłowych*) oraz *winyłowych mas plastycznych*. Szerokie zastosowanie mają również kopolimery chlorku winylu z innymi związkami winylowymi. Dzięki taniości, dostępności i praktycznie prawie całkowitej niepalności żywice winylowe znalazły szerokie zastosowanie, a mianowicie: do wyrobu elektrotechnicznych materiałów izolacyjnych, imitacji lakierowanej skóry, płaszczy nieprzemakalnych, do impregnowania tkanin itd. Wadą ich jest utrata elastyczności w niezbyt wysokiej temp. 70—80° oraz rozpuszczalność i zdolność do pęcznienia w wielu rozpuszczalnikach.

Polichlorek winylu otrzymany przez polimeryzację w emulsji wodnej wytrąca się w postaci białego proszku. Po zmieszaniu go z plastyfikatorami (stosuje się zazwyczaj estry kwasu ftalowego lub fosforowego) i prasowaniu lub walcowaniu otrzymuje się arkusze lub gotowe wyroby. Przez użycie większej ilości plastyfikatorów można otrzymywać giętkie, dość elastyczne materiały, przypominające gumę.

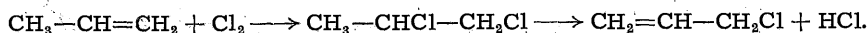
Bromek winylu $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ jest ruchliwą, wonną cieczą, wrzącą w 16°, o gęstości 1,517 (w 14°). Polimery bromku winylu nie znalazły zastosowania przemysłowego.

Chlorek allilu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ wrze w temp. 45°; gęstość 0,9379 (w 20°). **Bromek allilu** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ wrze w 71°; gęstość 1,398 (w 20°). **Jodek allilu** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{J}$ wrze w 103°; gęstość 1,848 (w 12°).

Chlorek i bromek otrzymuje się najłatwiej przez działanie pięciochlorowcowymi związkami fosforu na alkohol allilowy



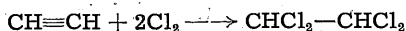
Obecnie chlorek allilu otrzymuje się na skalę przemysłową, jako półprodukt w syntezie gliceryny (str. 435), przez chlorowanie propylenu w wysokich temperaturach



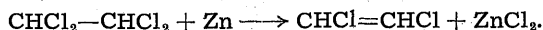
Jodek allilu otrzymuje się zwykle z gliceryny przez działanie jodem i fosforem



Wielochlorowcowe pochodne etylenu. Największe znaczenie mają te wielochlorowcowe pochodne etylenu, które można otrzymać z acetylenu. Przez przyłączenie chloru do acetylenu łatwo powstaje tzw. *czterochlorek acetylenu*, czyli *symetryczny czterochloroetan*

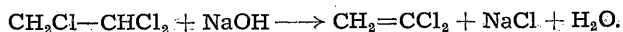


Czterochloroetan jest cieczą wrzącą w temp. $146,3^\circ$, o gęstości $d_4^{20} = 1,600$. Przez działanie wilgotnego pyłu cynkowego na czterochloroetan powstaje symetryczny dwuchloroetylen



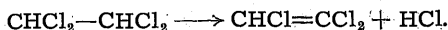
Symetryczny dwuchloroetylen jest cieczą wrzącą w temp. 55° . Przez frakcjonowaną destylację można ciecz tę rozdzielić na dwa izomery geometryczne: izomer *cis*, wrzący w temp. 60° , i izomer *trans* — wrzący w temp. 48° .

Chlorek winylidenu $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, czyli niesymetryczny dwuchloroetylen, jest cieczą wrzącą w temp. $30,7^\circ$; gęstość $d_4^{20} = 1,213$. Otrzymuje się go przez oderwanie chlorowodoru od 1,2,2-trójchloroetanu za pomocą wodorotlenków alkalicznych



Chlorek winylidenu polimeryzuje pod wpływem światła lub związków nadtlennowych dając wysoko topliwe polimery. Przez kopolimeryzację z chlorkiem winylu otrzymuje się elastyczny, wodoszczelny materiał izolacyjny („saran”).

Trójchloroetylen otrzymuje się podczas gotowania czterochloroetanu z wapnem



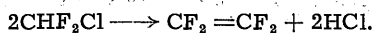
Jest to ciecz wrząca w $87,2^\circ$, o gęstości 1,440 (w 15°). Czterochloroetan i trójchloroetylen są doskonałymi rozpuszczalnikami tłuszczów oraz siarki. Z tego względu oraz dzięki niepalności, zwłaszcza trójchloroetylenu, obie te substancje zyskały wielkie znaczenie techniczne jako rozpuszczalniki do ekstrakcji olejów i do innych celów.

Czterochloroetylen $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ jest cieczą o temp. wrz. 121° i gęstości 1,624 (w 15°). Otrzymuje się go przez ogrzewanie rozmaitych wielochlorowych pochodnych węglowodorów (np. czterochlorku węgla) bez dostępu powietrza. Najłatwiej można go otrzymać przez ogrzewanie sześciocloroetanu w obecności chlorku glinowego



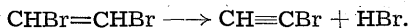
Czterochloroetylen łatwo utlenia się suchym tlenem na świetle słonecznym lub bezwodnikiem siarkowym w podwyższonej temperaturze. Powstaje przy tym nie-normalny produkt utlenienia (w którym zaszło przegrupowanie atomów chloru) CCl_3-COCl , tj. chlorek kwasu tróchlorooctowego.

Bardzo ciekawym związkiem jest **czterofluoroetylen**. Powstaje on przez pirolizę dwufluorochlorometanu



Czterofluoroetylen jest bezbarwnym gazem, skraplającym się pod ciśnieniem atmosferycznym w -76° . Wykazuje on zdolność do polimeryzacji podczas ogrzewania do 60° (pod ciśnieniem) z rozcieńczonym wodnym roztworem nadtlenu wodoru. Polimer czterofluoroetyleny odznacza się cennymi zaletami. W zwykłych warunkach przypomina on twardą gumę. W temperaturze około 320° staje się przezroczysty i nabiera plastyczności. Rozkład termiczny zaczyna się dopiero około 450° . Polimer ten (w USA otrzymał nazwę „teflonu”) nie ulega działaniu ani stężonych kwasów (nawet wrzącego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego ogrzanego do 300°), ani roztopionego NaOH . Sód metaliczny powoli odrywa fluor dopiero w temperaturze 200° . Ponieważ substancja ta nie pęcznieje i nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, nie można przez zastosowanie zwykłych metod oznaczyć jej ciężaru cząsteczkowego i stopnia polimeryzacji.

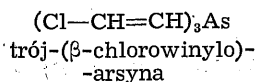
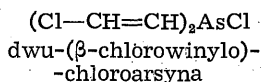
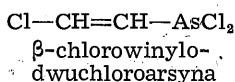
Jednochlorowcowe pochodne acetyleny można otrzymać z dwuchlorowcopochodnych etylenu przez oderwanie cząsteczki chlorowcowodoru



Jednochloroacetylen $\text{CH}=\text{CCl}$ i **jednobromoacetylen** $\text{CH}=\text{CBr}$ są gazami łatwo ulegającymi rozkładowi. Jednobromoacetylen zapala się na powietrzu. Jednochloroacetylen jest cieczą o temp. wrz. 32°C .

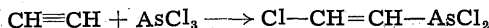
Jednochlorowcowe związki acetyleny znajdują się prawdopodobnie w równowadze (tautomeria) ze związkami węgla dwuwartościowego, o wzorze $\text{C}=\text{CHCl}$ (str. 348).

Luizyt. Luizyt otrzymuje się w reakcji acetyleny z chlorkiem arsenawym w obecności chlorku glinowego. W czasie pierwszej wojny światowej luizyt stosowany był jako gaz bojowy parzący; jest to ciekła mieszanina trzech produktów:



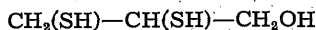
Pod względem toksyczności β-chlorowinyldwuchloroarsyna (α-luizyt — żółtawa ciecz o temp. wrz. $93^\circ/26\text{ mmHg}$) przewyższa znacznie dwu-(β-chlorowinylo)-chloro-

arsynę (β -luizyt) i trój-(β -(chlorowinylo)-arsynę (γ -luizyt). α -luizyt powstaje według równania



Pod względem wrażliwości na działanie wody (hydroliza) i utlenianie luizyt jest znacznie mniej trwałą substancją niż iperyt. Stężone alkalia szybko go rozkładają z wydzielaniem acetyleny.

Ciekawą własność wykazuje 2,3-dwumerkaptopropanol

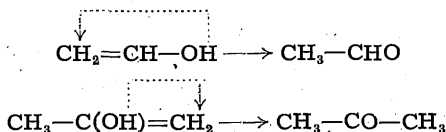


tzw. „angielski antyluizyt“, który ochrania porażone luizytem miejsca na skórze od działania parzącego. 2,3-Dwumerkaptopropanol jest cieczą o gęstości około 1.25 (w 20°) i temp. wrz. 89°/0,5 mmHg.

ALKOHOLE I ETERY NIENASYCONE

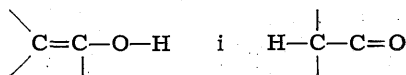
W alkoholach nienasyconych grupa wodorotlenowa może znajdować się przy atomie węgla związanym wiązaniem podwójnym lub tylko wiązaniami pojedynczymi. Przykładem alkoholi pierwszego typu może być *alkohol winylowy* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$, a przykładem alkoholi drugiego rodzaju — *alkohol alilowy* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Jednakże alkohole nienasycone pierwszego typu istnieją tylko w wyjątkowych przypadkach. W reakcjach, w których wydawałoby się, że mogą powstać takie alkohole, otrzymuje się zazwyczaj ich izomery — nasycone aldehydy i ketony. Na przykład podczas ogrzewania z wodą bromku winylu $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ lub chlorku izopropenyli $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ powstaje zamiast odpowiednich alkoholi aldehyd octowy i aceton



(o tautomerii keto-enolowej patrz str. 531).

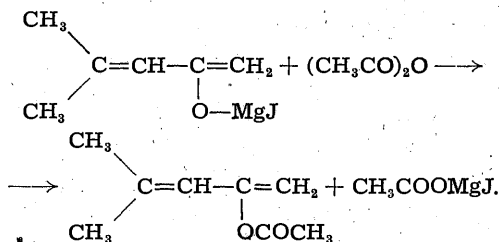
Nietrwałość ugrupowania, w którym podwójne wiązanie i grupa wodorotlenowa znajdują się przy tym samym atomie węgla (reguła Eltie-kowa), staje się łatwo zrozumiała, jeżeli rozpatrzy się to zagadnienie z punktu widzenia energetycznego. Porównując np. wzory alkoholu winylowego i aldehydu octowego widzimy, że różnica budowy tych związków sprowadza się w zasadzie do różnicy między ugrupowaniami



Przejściu od pierwszego ugrupowania do drugiego towarzyszy rozerwanie wiązania $\text{O}-\text{H}$ i jednego wiązania $\text{C}-\text{C}$, wzamian za to powstaje nowe wiązanie $\text{C}-\text{H}$ i drugie wiązanie między C i O . Obliczenia wykazują

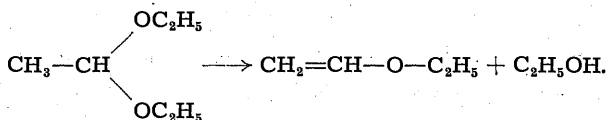
(por. str. 477), że traci się przy tym $110 + 38 = 148$ kcal/mol, a otrzymuje się $86 + 75 = 161$ kcal/mol. Przejście takiego alkoholu (enolu) w związek karbonylowy (aldehyd lub keton) związane jest więc z zyskiem energii w ilości $161 - 148 \approx 13$ kcal/mol.

Do ostatnich czasów uważano, że najprostsze alkohole nienasycone nie mogą w ogóle istnieć w zwykłych warunkach wskutek tego, że szybkość przejścia ich w aldehydy i ketony jest praktycznie nieskończenie wielka. Jednak Grignard wykazał (1931 r.), że w nieobecności katalizatorów (kwasów mineralnych i zasad) szybkość przemiany jest stosunkowo niewielka. Udało mu się otrzymać niektóre (na razie tylko bardziej złożone) tego rodzaju alkohole przez hydrolizę ich estrów wrzącą wodą, bez katalizatorów lub z katalizatorami (kwas szczawowy). Octany alkoholi nienasyconych otrzymywał Grignard przez działanie bezwodnika octowego lub chlorku acetylu na mieszane alkoholany magnezowe tych alkoholi

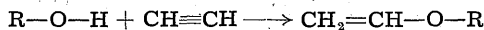


W obecności nawet śladów kwasów mineralnych lub alkaliów szybkość reakcji okazała się rzeczywiście bardzo duża i dla najprostszych alkoholi reakcja przebiegała ilościowo.

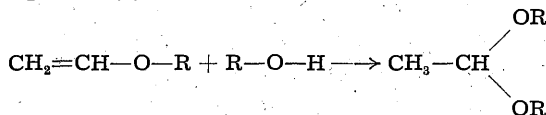
Etery takich alkoholi, w przeciwieństwie do samych alkoholi, są substancjami trwałymi. Etery można otrzymywać różnymi sposobami, np. przez oderwanie cząsteczki alkoholu od acetalu podczas ogrzewania z bezwodnikiem fosforowym. W ten sposób z dwuetylowego acetalu aldehydu octowego powstaje eter winyloetylowy (ciecz o temp. wrz. $35,5^\circ$)



Etery winylowe można również otrzymywać przez działanie acetyleny na alkohole w obecności katalizatorów kwaśnych



Jednak w obecności nadmiaru alkoholu reakcja postępuje zwykle dalej i zamiast eterów powstają acetale



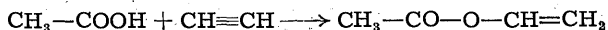
Jeszcze łatwiej otrzymuje się etery winylowe z acetyleny i alkoholi w obecności stałego wodorotlenku potasowego pod niewielkim ciśnieniem

(Faworski, Szostakowski). Metoda ta jest tak prosta, że umożliwia otrzymanie wielkiej liczby eterów o wzorze ogólnym $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$, przy czym R. oznacza różne rodniki szeregu alifatycznego i aromatycznego.

Etery winylowe łatwo ulegają hydrolizie (str. 228).

Tioeter dwuwinyłowy $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$, czyli *siarczek dwuwinyłu*, spotyka się w przyrodzie jako część składową olejku eterycznego w jednej z odmian cebuli *Allium ursinum*. Pod działaniem tlenku srebrowego wymienia on siarkę na tlen i daje *eter dwuwinyłowy* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Ten ostatni otrzymano również przez działanie alkaliów na eter β,β' -chloroetyłowy $(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2)_2\text{O}$. Eter winylowy jest cieczą o temp. wrz. $28,3^\circ$ i gęstości $d_4^{20} = 0,773$.

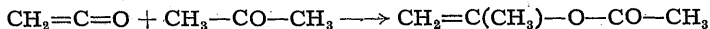
Ester winylooctowy, czyli *octan winylu*, otrzymuje się przez przyłączenie kwasu octowego do acetylenu pod wpływem katalizatorów, np. soli rtęciowych



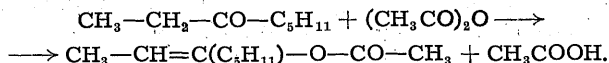
Ester ten jest cieczą (temp. wrz. 73°), wykazującą działanie łzawiące, łatwo ulegającą polimeryzacji z utworzeniem bezpostaciowego poliestru. Przez hydrolizę poliestru otrzymuje się polimer alkoholu winylowego, alkohol poliwinylowy $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_x$, który ma postać bezbarwnej substancji bezpostaciowej, nierozpuszczalnej w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast rozpuszczalnej w wodzie i glicerynie. Stosowany jest m. in. jako środek zastępujący agar-agar w galaretkach owocowych.

Octanów poliwinylu używa się do tych samych celów co chlorków poliwinylu (winyłowe masy plastyczne).

Estry alkoholi nienasyconych z grupą wodorotlenową przy podwójnym wiązaniu, jak np. octan izopropenyłu $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, są związkami dość trwałymi. Obecnie znane są dwie dogodne metody służące do ich otrzymywania: działanie ketenu na ketony w obecności kwasów mineralnych



oraz działanie bezwodnika octowego na ketony w obecności kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora



Alkohol allilowy $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ jest najpospolitszym przedstawicielem alkoholi nienasyconych. Otrzymuje się go łatwo z gliceryny przez ogrzewanie z kwasem szczawiowym (str. 431). Jest to ciecz o ostrym zapachu, wrząca w temp. $96,7^\circ$, mieszająca się z wodą; gęstość 0,854 (w 20°).

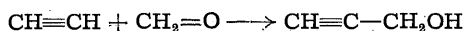
Alkohol allilowy daje wszystkie reakcje charakterystyczne dla alkoholi pierwszorzędowych i jednocześnie wszystkie reakcje charakterystyczne dla węglowodorów szeregu etylenowego. Przez utlenienie można otrzymać odpowiedni aldehyd, *akroleinę* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, oraz jedno-

karboksylowy *kw as akrylowy* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Przez redukcję katalityczną otrzymuje się alkohol propylowy I-rzędowy $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, a przyłączenie bromu prowadzi do otrzymania alkoholu dwubromopropylowego $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OH}$. Przez przyłączenie kwasu podchloraowego otrzymuje się chlorohydrynę gliceryny, np. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$. Przez utlenienie alkoholu alilowego nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym można otrzymać glicerynę.

Tioeter dwualilowy $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{S}$, czyli *siarczek allilu*, jest główną częścią składową olejku czosnkowego. Można go otrzymać przez działanie jodku allilu na siarczek potasowy.

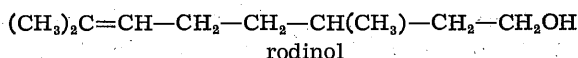
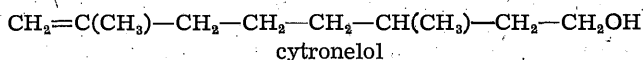
Heksen-3-ol-1 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ jest cieczą wrzącą w temp. $156-157^\circ$. Występuje w zielonych liściach i ma intensywny zapach trawy.

Alkohol propargilowy $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ jest przedstawicielem alkoholi zawierających wiązanie potrójne. Otrzymano go z trójbromohydryny gliceryny (1,2,3-trójbromopropanu) $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$. Przez oderwanie od tego związku jednej cząsteczki bromowodoru powstaje dwubromek nienasycony $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{Br}$. W tym ostatnim tylko jeden atom bromu daje się łatwo podstawić przez grupę wodorotlenową i powstaje przy tym związek $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\text{OH}$. Przez powtórne działanie na ten związek alkoholowego roztworu wodorotlenku alkalicznego odrywa się jeszcze jedna cząsteczka bromowodoru i powstaje alkohol propargilowy. Na skalę przemysłową alkohol propargilowy otrzymuje się przez działanie acetylenem na formalinę w obecności katalizatorów zawierających acetylenek miedzi



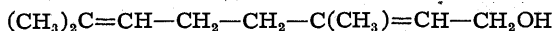
Alkohol propargilowy jest cieczą, wrzącą w temp. 114° , rozpuszczalną w wodzie; gęstość 0,963 (w 21°). Daje on wybuchowe pochodne miedziawe i srebrze, charakterystyczne dla acetyleny, jak np. $\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, przyłącza dwie cząsteczki bromu, a przez utlenienie daje kwas propiolowy $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$.

Alkohole zawarte w olejkach eterycznych. Do alkoholi nienasyconych zalicza się szereg alkoholi o 10 atomach węgla w cząsteczce, występujących częściowo w rozmaitych olejkach eterycznych, a częściowo otrzymywanych z nich sztucznie. Przez redukcję cytronelalu (str. 400) otrzymuje się alkohol pierwszorzędowy $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$, który jest mieszaniną izomerów o budowie następującej:



Lewoskrętny *l*-rodinol, prawdopodobnie antypod optyczny drugiego z powyższych alkoholi, występuje w niewielkich ilościach w olejku różanym i geraniowym.

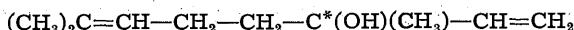
Jednym z najważniejszych alkoholi tej grupy jest *geraniol* $C_{10}H_{17}OH$, zawierający dwa podwójne wiązania



Geraniol, będący główną częścią składową olejku różanego, jest cieczą o zapachu róży. Głównym źródłem geraniolu jest olejek eteryczny rośliny *Andropogon martini* (do 95% geraniolu). Występuje on również w wielu innych olejkach eterycznych, np. w olejku rośliny *Andropogon schoenanthus* (indyjski lub turecki olejek geraniowy), w olejku *cytronella* lub w olejku *ylang-ylang*.

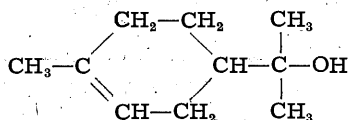
W olejku kwiatu gorzkiej pomarańczy (olejek *neroli*) obok linaloolu i geraniolu występuje również stereoizomer geraniolu, zwany *nerolem*. Różnica między obydwojma alkoholami polega prawdopodobnie na izomerii *cis-trans*.

Izomerem strukturalnym geraniolu i nerolu jest nadzwyczaj rozpowszechniony w olejkach eterycznych, optycznie czynny *linalool*, któremu przypisuje się budowę

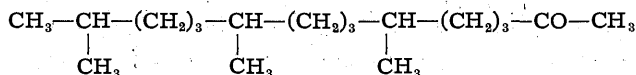


Linalool jest cieczą o zapachu przypominającym zapach konwalii. W jednej ze swoich optycznie czynnych form występuje on w olejku kolendrowym oraz w olejku pomarańczowym, lawendowym, bergamotowym i szeregu innych. Można go otrzymać w postaci optycznie nieczynnej przez izomeryzację geraniolu, np. podczas ogrzewania jego estru fталowego.

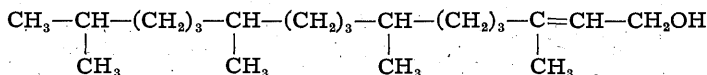
Podczas ogrzewania linaloolu z bezwodnikiem octowym otrzymuje się mieszaninę octanów geraniolu, nerolu oraz alkoholu cyklicznego — *terpineolu*



Fitol. Przez hydrolizę *chlorofilu*, zielonego barwnika liści, Willstätter otrzymał, wśród ważniejszych produktów jego rozkładu, alkohol nienasycony $C_{20}H_{40}O$, nazwany przez niego *fitolem*. Jest to alkohol pierwszorzędowy z rozgałęzionym łańcuchem węglowym. Przez utlenienie fitolu ozonem lub kwasem chromowym powstaje aldehyd glikolowy $CH_2OH-CHO$ i keton nasycony $C_{18}H_{36}O$, dla którego ustalono budowę następującą, potwierdzoną przez syntezę:



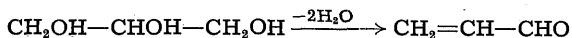
W ten sposób dla fitolu ustalono ostateczną budowę



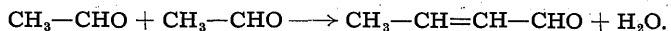
W późniejszym okresie dokonano również syntezy samego fitolu, do której użyto *pseudojononu* (str. 404) jako substancji wyjściowej.

ALDEHYDY I KETONY NIENASYCONE

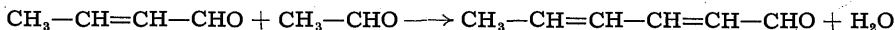
Najprostszym przedstawicielem aldehydów szeregu etylenu jest *akroleina* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$; otrzymuje się ją przez działanie środków odwadniających takich, jak kwaśny siarczan potasowy KHSO_4 , kwas borowy, bezwodny siarczan magnezowy lub inne — na glicerynę



Homologi akroleiny otrzymuje się zazwyczaj przez kondensację aldehydów nasyconych. Na przykład przez kondensację aldehydu octowego (str. 244) powstaje *aldehyd krotonowy*



Przez dalszą kondensację aldehydu krotonowego z aldehydem octowym można otrzymać *aldehyd sorbinowy*

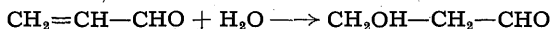


itd.

Akroleina $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ jest bezbarwną cieczą o temp. wrz. $52,4^\circ$. Ma nadzwyczaj ostry zapach, skąd też pochodzi jej nazwa (z łac. *acer* — ostry, *oleum* — olej). Ogólnie znany zapach przypalonego mięsa i tłuszczów pochodzi od powstawania znikomych ilości akroleiny.

Przez redukcję akroleiny można otrzymać alkohol alilowy, a przez utlenienie tlenkiem srebrowym powstaje sól srebrowa kwasu akrylowego $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$.

Akroleina wykazuje bardzo wyraźne zdolności do reakcji przyłączania. Przyłączanie zachodzi albo do grupy karbonylowej, albo do podwójnego wiązania, a czasami jednocześnie w obu kierunkach. Przez przyłączenie bromu otrzymuje się aldehyd dwubromopropionowy $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHO}$, przez przyłączenie chlorowcowodorów — β -podstawione pochodne aldehydu propionowego, np. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHO}$. W ten sam sposób zachodzi przyłączanie wody

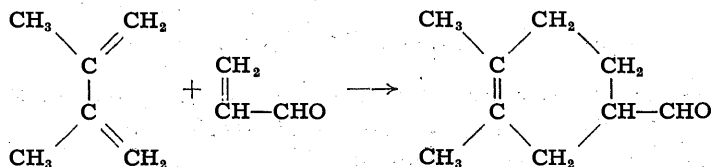


W reakcji z amoniakiem następuje wydzielenie wody i powstaje związek $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}$, zwany (niesłusznie) *akroleinoamoniakiem*.

Kwaśny siarczyn sodowy przyłącza się w ilości dwóch cząsteczek, przy czym jedna cząsteczka przyłącza się do grupy karbonylowej, druga do podwójnego wiązania i powstaje $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})$.

Akroleina nadzwyczaj łatwo polimeryzuje tworząc twardą bezpostaciową masę, zwaną *disakrylem*. Akroleina wykazuje również wyjątkowo duże zdolności do wszelkiego rodzaju reakcji kondensacji.

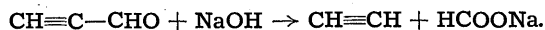
W akroleinie podwójne wiązanie między atomami węgla uaktywnione jest sprzężeniem z podwójnym wiązaniem grupy karbonylowej, dzięki czemu akroleina może brać udział w „syntezach dienowych” (str. 471). Akroleina przyłącza się np. do 2,3-dwumetylobutadienu tworząc aldehyd czterohydrodwumetylobenzoesowy



Aldehyd krotonowy $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, otrzymywany z aldehydu octowego, jest cieczą (temp. wrz. $104-105^\circ$) o mniej ostrym zapachu niż zapach akroleiny. Przez utlenienie tlenkiem srebrowym można z niego otrzymać stały kwas krotonowy.

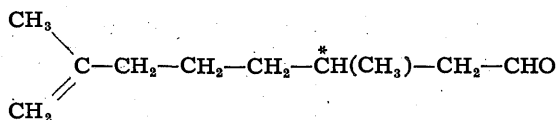
Aldehyd propargilowy $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ (propiolowy) jest pierwszym przedstawicielem szeregu homologicznego aldehydów pochodnych acetyleny. Jego acetal otrzymuje się z acetalu akroleiny $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ przez przyłączenie bromu i oderwanie dwóch cząsteczek bromowodoru od powstałego związku $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ za pomocą alkoholowego roztworu wodorotlenków alkalicznych. Sam aldehyd można otrzymać przez ogrzewanie acetalu $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ z rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Aldehyd propargilowy jest cieczą o gryzącym zapachu, wrzącą w temp. 60° . Pod wpływem wodorotlenków alkalicznych aldehyd propargilowy momentalnie rozkłada się na acetylen i mrówczan sodowy

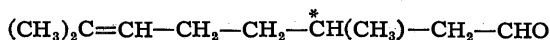


Aldehydy olejków eterycznych. Olejek cytronella (olejek z rośliny *Andropogon nardus*) zawiera około 30% aldehydu zwanego *cytronelalem*, który występuje również w niektórych gatunkach olejku eukaliptusowego oraz w olejku cytrynowym i melisowym.

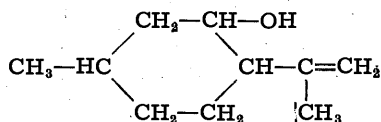
Cytronelal wrze w temp. 204° i skręca w prawo płaszczyznę polaryzacji. Przez redukcję otrzymuje się z niego alkohol *cytronelol* (str. 399), a przez utlenienie — *kwas cytronelowy*. Badanie produktów utlenienia cytronelalu wykazało, że jest on mieszaniną dwóch aldehydów zawierających asymetryczny atom węgla. Jeden z nich — rodinal ma budowę



a drugi



Cytronelal łatwo izomeryzuje na cykliczny alkohol drugorzędowy zwany *izopulegolem*

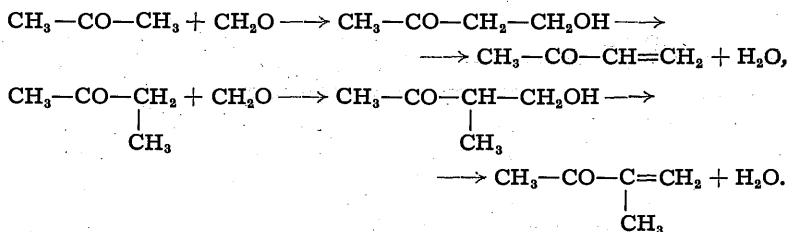


Jednym z ważniejszych aldehydów olejków eterycznych jest tzw. *cytral* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Jest on głównym składnikiem pewnych gatunków olejku eukaliptusowego. Występuje on w bardzo dużych ilościach (70–85%) w olejku *Andropogon citratus*. Nie wielkie ilości cytralu zawarte są w olejku cytrynowym, werbenowym, imbirowym i in. Przez redukcję cytralu otrzymuje się mieszaninę stereoizomerów: geraniolu i nerolu (str. 399); odwrotnie, cytral można otrzymać przez utlenienie geraniolu lub linaloolu (co tłumaczy się łatwością izomeryzacji linaloolu na geraniol). Przez ostrożne utlenienie cytralu powstaje *kwasy geraniowy*, o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Cytral ma budowę następującą:



ponieważ przy dalszym utlenianiu daje aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, kwas lewulinowy $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ i dwutlenek węgla (2CO_2). Taką budowę cytralu potwierdza jego rozkład (pod działaniem węglanu potasowego), połączony z przyłączeniem wody, co powoduje powstanie metyloheptenonu $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ oraz aldehydu octowego CH_3CHO . Cytral istnieje w postaci dwóch stereoizomerów (*cis* i *trans*): α -cytralu i β -cytralu. Olejki eteryczne zawierają mieszaninę obu stereoizomerów.

Najprostsze ketony nienasycone. Metylowinyloketon i metyloizopropenyloketon, najprostsze związki należące do tej klasy, otrzymuje się w następujący sposób. Kondensacja acetonu lub metyloetyloketonu z aldehydem mrówkowym w obecności nieznacznych ilości alkaliów prowadzi do powstawania hydroksyketonów. Te ostatnie pod wpływem niewielkich ilości jodu, kwasów i in. podczas ogrzewania łatwo odszczepiają wodę i dają wymienione ketony:



Metylowinyloketon jest ruchliwą cieczą o ostrym, duszącym zapachu, wrzącą w temp. 80° ; gęstość $d_4^{20} = 0,864$. *Metyloizopropenyloketon* wrze w temp. 101° . Oba ketony łatwo się polimeryzują tworząc bezbarwne, przezroczyste, bardzo twarde i ciągliwe szkła, dzięki czemu używane są w przemyśle mas plastycznych.

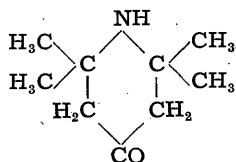
Tlenek mezytylu i foron. Oba te ketony nienasycone otrzymuje się przez oderwanie wody od dwóch lub trzech cząsteczek acetonu (str. 240) pod

wplywem kwasu solnego. Tlenek mezytylu można najlepiej otrzymać przez odwodnienie alkoholu dwuacetonowego $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ pod wplywem śladów jodu, kwasów itp.

Tlenek mezytylu $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ jest cieczą o zapachu mięty, wrzącą w temp. 130° .

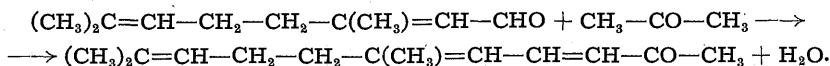
Foron $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ jest substancją krystaliczną o zapachu geranii i temp. topn. 28° . W substancjach tych, podobnie jak w akroleinie (str. 401), grupa karbonylowa znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie podwójnego wiązania i wywiera na nie swój wplyw wzmagając zdolność do reakcji przyłączania. Dzięki temu kwaśny siarczyn sodowy może przyłączać się również do podwójnego wiązania między węglami. W przypadku tlenku mezytylu jedna cząsteczka kwaśnego siarczynu sodowego przyłącza się do podwójnego wiązania, a druga — do grupy karbonylowej. Natomiast w przypadku foronu obie cząsteczki kwaśnego siarczynu sodowego przyłączają się do podwójnych wiązań $\text{C}=\text{C}$.

W tlenku mezytylu i w foronie podwójne wiązania bardzo łatwo ulegają redukcji pod wplywem wodoru *in statu nascendi*. W przeciwieństwie do najprostszych węglowodorów pochodnych etylenu, które nie wykazują zdolności do przyłączania amoniaku, w tym przypadku łatwo zachodzi przyłączenie cząsteczki amoniaku do podwójnego wiązania i powstaje dwuacetonamina $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ oraz cykliczna trójacetonamina



Ciekły tlenek mezytylu jest tautomeryczną mieszaniną właściwego tlenku mezytylu i nienasyconego alkoholu o budowie $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$, którego zawartość w mieszaninie w zwykłych warunkach wynosi około 6%.

Pseudojonon, czyli cytrylidenacetone. Cytral pod wplywem zasad (np. wodorotlenku barowego, patrz str. 403) może ulegać kondensacji z acetonem tworząc keton zawierający trzy podwójne wiązania, zwany pseudojononem

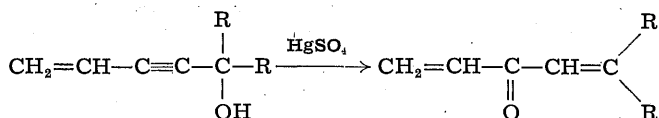


Pseudojonon ma postać bezbarwnego gęstego oleju o słabym niecharakterystycznym zapachu; temp. wrz. $144^\circ/12$ mmHg.

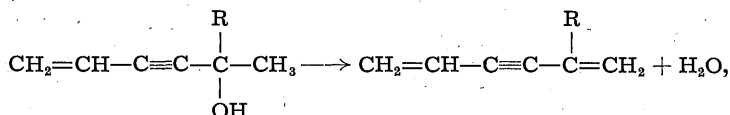
Podczas gotowania z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi pseudojonon ulega izomeryzacji i przechodzi w ketony cykliczne — jonony (patrz t. II).

Ketony dwuwinyłowe i winyloallilowe. Ciekawy sposób otrzymywania ketonów dwuwinyłowych i winyloallilowych odkrył Nazarov. Okazało się, że winylo-

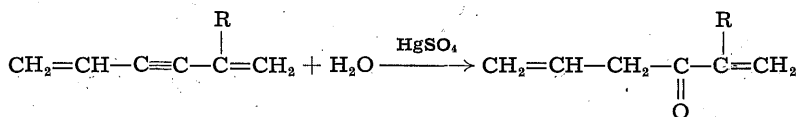
etynylokarbinole (str. 363) pod wpływem soli rtęciowych izomeryzują na *dwuwinyloketony* według następującego równania:



Winyloetynylokarbinole mogą również służyć jako substancje wyjściowe do otrzymywania winyloalliloketonów. W tym celu początkowo przeprowadza się je, przez odwodnienie, w odpowiednie dwuwinyloacetyleny (działając rozcieńczonym kwasem siarkowym w temp. 50°)

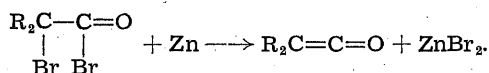


do których następnie pod wpływem soli rtęciowych przyłącza się woda (analogicznie jak w reakcji Kuczerowa) i powstają *winyloalliloketony*

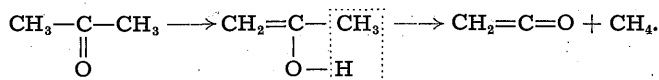


KETENY

Ketenami nazywają się związki zawierające w cząsteczce grupę $\text{>C}=\text{C}=\text{O}$. Można je otrzymywać z halogenków α -bromokwasów przez działanie pyłu cynkowego, np.

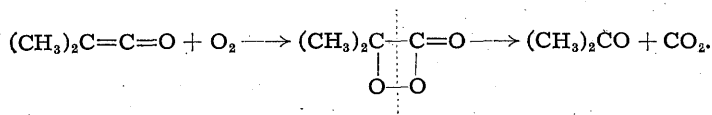


W ten sposób można otrzymać najprostszy keten $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ z bromku kwasu bromooctowego. Można go również otrzymać (i otrzymuje się obecnie na skalę przemysłową) przez pirolizę acetonu w temp. 500—600° nad kaolinem



Własności fizyczne niektórych ketenów podane są w tablicy 19.

Keteny są związkami nadzwyczaj aktywnymi. Bardzo łatwo ulegają utlenieniu. W niskich temperaturach mogą dawać z tlenem nietrwałe, wybuchowe nadtlenki, np.

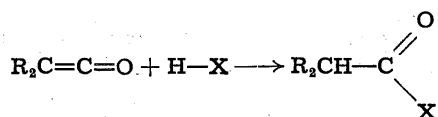


Tablica 19

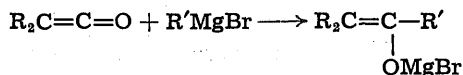
Keteny

Nazwa	Wzór chemiczny	Barwa	Tempera- tura topnienia °C	Tempera- tura wrzenia °C
Keten	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	bezbarwny	-134,6	-41
Metyloketen	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$	bezbarwny	—	>0
Dwumetyloketen	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	jasnożółty	-98	34
Dwuetyloketen	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	zielonkawożółty	—	91-92

Z wodą, alkoholami, kwasami, aminami i in. keteny nadzwyczaj łatwo dają reakcje typu

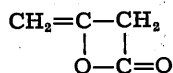


Ze związkami magnezoorganicznymi keteny reagują w sposób następujący:



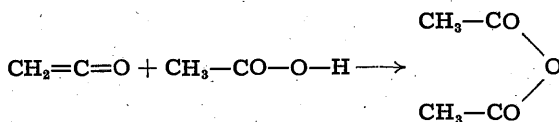
Powstający mieszany alkohol enolowej formy ketonu daje pod wpływem wody odpowiedni keton $\text{R}_2\text{CH}-\text{CO}-\text{R}'$.

Keteny łatwo ulegają polimeryzacji, nawet w temp. 0°. Najprostszy keten jest trwały tylko w temperaturach poniżej -80°. Pierwszym produktem polimeryzacji jest dimer $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$, ciecz o gęstości 1,090 (w temp. 20°), wrząca w temp. 127,4°. Monomer można otrzymać z powrotem przez pirolizę w temp. 550-600°. Najprawdopodobniej dimer ma budowę następującą:



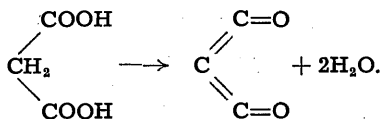
tj. budowę wewnętrznego estru cyklicznego (β -laktonu) enolowej formy kwasu acetylooctowego (str. 531 i nast.). Dimer zdolny jest do dalszego przejścia w $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, tj. kwas dehydrooctowy (pochodna pironu, patrz t. II).

W obecnych czasach keten znajduje zastosowanie do produkcji bezwodnika octowego na skalę przemysłową

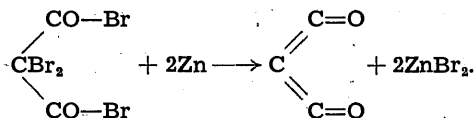


oraz w wielu przypadkach acetylowania.

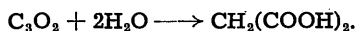
Ogrzewając pod próżnią kwas malonowy z pięciotlenkiem fosforu i chłodząc powstające gazy mieszaniną stałego dwutlenku węgla z acetonem można uchwycić swoisty keten C_3O_2 , zwany *podtlenkiem węgla*



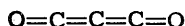
Można go również otrzymać działając pyłem cynkowym na bromek kwasu dwubromomalonowego



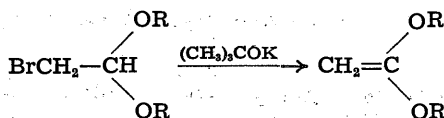
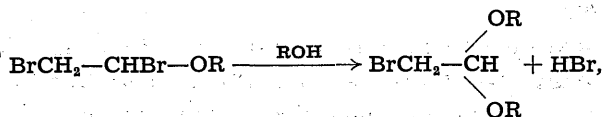
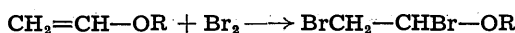
Podtlenek węgla jest cieczą, wrzącą w temp. około 7° , działającą silnie drażniąco na drogi oddechowe i oczy. Reaguje w sposób analogiczny, jak keteny. Z wodą np. daje kwas malonowy



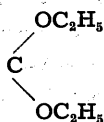
Ustalono, że, zgodnie z założeniami budowy przestrzennej, cząsteczka podtlenku węgla ma strukturę liniową



Przez przyłączanie bromu do eterów winylowych, przeprowadzenie otrzymanej dwubromopochodnej, działaniem alkoholu, w acetal aldehydu dwubromooctowego i następujące potem odszczepienie bromowodoru pod działaniem pseudobutylnu potasowego otrzymuje się acetal ketenu:



Istnienie acetalu tlenku węgla

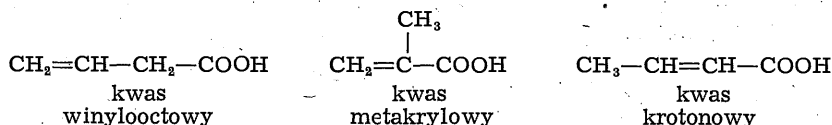


opisanego przez Scheiblera (1925), nie zostało potwierdzone (Arbuzow, Staudinger i in.).

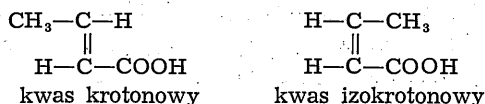
NIENASYCONE KWASY JEDNOKARBOKSYLOWE

Kwasy nienasycone o wzorze ogólnym $C_nH_{2n-2}O_2$

Jednokarboksylowe kwasy szeregu etylenowego, o wzorze ogólnym $C_nH_{2n-2}O_2$, noszą zwykle nazwy zwyczajowe. Pierwszy homolog ma wzór $CH_2=CH-COOH$ i nazywa się *kwadem akrylowym*. Drugi homolog może istnieć w postaci trzech izomerów strukturalnych:



Kwad krotonowy może istnieć w postaci dwóch izomerów przestrzennych:



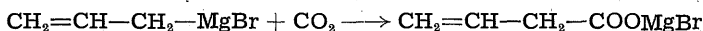
Dwa kwady stereoisomeryczne o budowie



nazywa się *kwadem angelikowym* i *kwadem tyglinowym*. Spośród kwasów o większej cząsteczce najważniejszy jest *kwad oleinowy* $C_{17}H_{33}COOH$, od nazwy którego cały szereg homologiczny nazywa się często „szeregiem kwasu oleinowego” (lecz równocześnie „szeregiem kwasu akrylowego”). Stereoizomerem kwasu oleinowego jest *kwad elaidynowy*. Kwad $C_{21}H_{41}COOH$ i jego stereoisomer noszą nazwę *kwasu erukowego* i *kwasu brasydynowego*.

Położenie podwójnego wiązania w stosunku do grupy karboksylowej oznacza się literami greckimi, wskazującymi położenie atomów węgla, między którymi znajduje się podwójne wiązanie. W ten sposób kwad akrylowy jest kwasem α,β -nienasyconym, kwad winylooctowy β,γ -nienasyconym itd.

Sposoby otrzymywania. Kwady szeregu oleinowego można otrzymać z różnych pochodnych etylenu sposobami analogicznymi do sposobów otrzymywania kwasów nasyconych z pochodnych metanu. Na przykład przez utlenienie alkoholu pierwszorzędowego, *alkoholu allilowego*, lub aldehydu, *akroleiny*, można otrzymać *kwad akrylowy*. Z bromku allilu przez działanie dwutlenku węgla na bromek allilomagnezowy otrzymano kwad winylooctowy

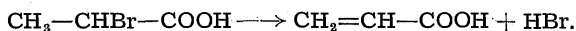


Jednak podczas hydrolizy cyjanku allilu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ zachodzi izomeryzacja i zamiast kwasu winylooctowego powstaje kwas krotonowy

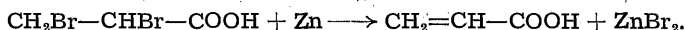


Kwasy z wiązaniem podwójnym mogą powstawać również z podstawionych kwasów nasyconych, podobnie jak węglowodory szeregu etylenowego — z pochodnych alkanów. Można tu wymienić np. następujące sposoby:

1. Oderwanie chlorowcowodoru od chlorowców kwasów nasyconych



2. Oderwanie chlorowca od dwuchlorowców kwasów nasyconych, w których atomy chlorowca znajdują się przy sąsiednich atomach węgla



3. Oderwanie wody od hydroksykwasów



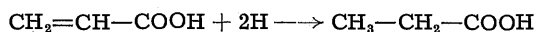
Własności. Kwasy szeregu oleinowego mają postać albo cieczy, albo substancji krystalicznych. Niższe kwasy są rozpuszczalne w wodzie i mają ostry, kwaśny zapach. Kwasy tego szeregu są kwasami znacznie mocniejszymi (szczególnie te, w których podwójne wiązanie znajduje się obok grupy karboksylowej) niż nasycone kwasy tłuszczowe.

Kwasy szeregu oleinowego wykazują wszystkie charakterystyczne cechy, tj. zdolność do tworzenia soli, chlorków kwasowych, bezwodników, estrów, amidów i innych pochodnych kwasów karboksylowych. Obecność podwójnego wiązania nadaje im jednocześnie zdolność do reakcji przyłączania, właściwych węglowodom szeregu etylenowego oraz zdolność do łatwego rozerwania łańcucha przez utlenienie.

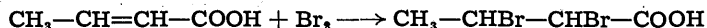
Kwasy o podwójnych wiązaniach oddalonych od grupy karboksylowej, począwszy od kwasu winylooctowego $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, wykazują zdolność do przyłączania w tym samym stopniu, co same węglowodory pochodne etyleny. Jeszcze łatwiej ulegają reakcjom przyłączania kwasy, w których podwójne wiązanie znajduje się w sąsiedztwie grupy karboksylowej (α,β -kwasy), tj. kwas akrylowy i jego homology.

Spośród reakcji, w których bierze udział podwójne wiązanie (przede wszystkim reakcji przyłączania) można wymienić następujące:

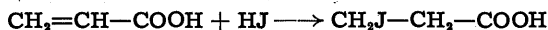
1. Przyłączanie wodoru. Kwasy typu kwasu akrylowego łatwo przyłączają wodór, szczególnie pod wpływem amalgamatu sodu w roztworze wodnym i dają kwasy nasycone



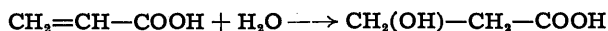
2. Przyłączanie chlorowca, np.



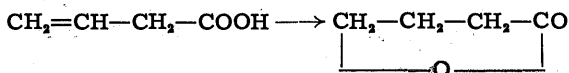
3. Przyłączanie chlorowcowodorów. Reakcja ta zachodzi szczególnie łatwo z kwasami α,β -nienasyconymi, przy czym atom chlorowca przyłącza się zawsze do atomu węgla bardziej oddalonego od grupy karboksylowej, np.



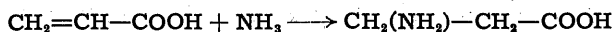
4. Przyłączanie wody. Przyłączanie wody pod wpływem np. kwasu siarkowego zachodzi łatwo dla kwasu akrylowego i jego homologów (kwasy α,β -nienasycone) dając β -hydroksykwas



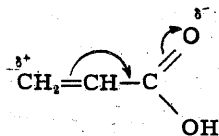
Kwasy β,γ -nienasycone dają pod wpływem kwasu siarkowego związki zwane *laktonami* (str. 499)



5. Przyłączanie amoniaku. Przez przyłączenie cząsteczki amoniaku kwasy α,β -nienasycone tworzą β -aminokwas

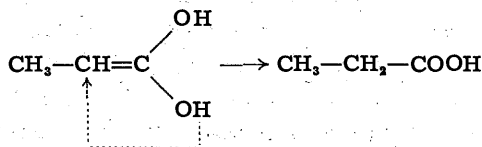


Przebieg reakcji przyłączania w przypadku kwasów α,β -nienasyconych tłumaczy się obecnością sprzężonego układu podwójnych wiązań, a mianowicie wiązania $\text{C}=\text{C}$ i wiązania $\text{C}=\text{O}$

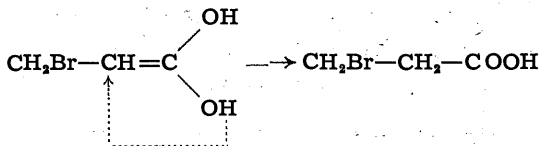


Dzięki temu przyłączanie zachodzi przede wszystkim w położeniu 1,4, tj. do skrajnego atomu węgla z podwójnym wiązaniem, i do atomu tlenu grupy karboksylowej.

Przyłączenie wodoru daje początkowo alkohol dwuwodorotlenowy, który natychmiast ulega izomeryzacji (jak to wskazuje strzałka) na kwas propionowy



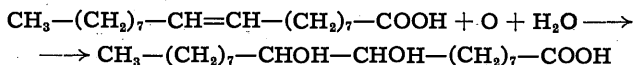
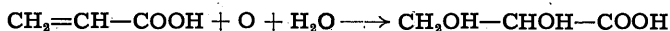
Przyłączenie bromowodoru daje początkowo bromopodstawiony alkohol dwuwodorotlenowy, a następnie kwas β -bromopropionowy



W ten sposób tłumaczy się szczególną łatwość, z jaką tego rodzaju kwasy ulegają redukcji oraz przyczynę tego, że reakcja przebiega niezgodnie z regułą Markownikowa, tj., że chlorowec chlorowcowodoru (lub grupa wodorotlenowa w przypadku uwodnienia) przyłącza się do bardziej uwodornionego atomu węgla, tworząc zawsze β -podstawione pochodne kwasów.

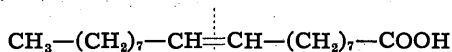
Natomiast przyłączanie chlorowców w położenie 1,2 tłumaczy się tym, że tlen nie wykazuje zdolności do łączenia się z chlorowcami.

6. Utlenianie. Przez utlenianie nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym powstają dwuhydroksykwasy:

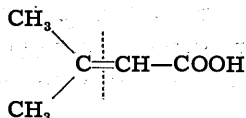


Energiczniejsze utlenienie prowadzi do rozerwania cząsteczki kwasu w miejscu podwójnego wiązania. Dzięki temu na zasadzie ilości atomów węgla w produktach rozkładu można ustalić położenie podwójnego wiązania w cząsteczce wyjściowej.

Zależnie od budowy, produktami utlenienia mogą być kwasy jedno- lub dwukarboksylowe, jak również ketony, ketonokwasy oraz produkty ich dalszego utlenienia. Tak więc z kwasu oleinowego

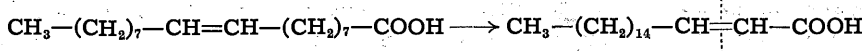


przez utlenienie powstają dwa kwasy: kwas jednokarboksylowy $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ oraz kwas dwukarboksylowy $\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{COOH})_2$. Kwas o budowie



daje aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ i kwas szczawiowy $\text{COOH}-\text{COOH}$.

W niektórych reakcjach utleniania może zachodzić izomeryzacja polegająca na przesunięciu podwójnego wiązania. Wskutek tego powstają nienormalne produkty utlenienia, nie odpowiadające budowie związku wyjściowego. Utrudnia to wysuwanie wniosków dotyczących budowy nienasyconego kwasu. Takie nienormalne produkty utlenienia powstają czasami, kiedy reakcje utleniania zachodzą w obecności mocnych kwasów mineralnych oraz podczas stapiania kwasów nienasyconych z wodorotlenkami alkalicznymi. Na przykład podczas stapiania kwasu oleinowego z wodorotlenkami alkalicznymi następuje rozkład cząsteczki, lecz produktami reakcji są kwasy $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ i octowy CH_3COOH , co tłumaczy się prawdopodobną przemianą kwasu oleinowego w jego izomer — kwas α, β -nienasycony



7. Przemiany izomerów przestrzennych. W izomerach przestrzennych kwasów nienasyconych, których izomeria wynika z obecności podwójnego wiązania (izomeria *cis-trans*), obserwuje się nadzwyczaj charakterystyczne wzajemne stosunki. Polegają one na tym, że spośród dwóch izomerów jeden jest bardziej trwały niż drugi, przy czym izomer nietrwały (postać labilna) może w określonych warunkach przejść w formę trwałą (postać stabilna). Przemiana taka zachodzi czasem przez zwykłe ogrzewanie, w innych zaś przypadkach pod wpływem czynników chemicznych (steżony kwas siarkowy, gotowanie z ługiem, ślady kwasu azotawego). Przemiana taka zachodzi szybko i ilościowo w obecności śladów jodu lub bromu pod wpływem bezpośredniego działania światła słonecznego. Przemiana odwrotna zachodzi pod wpływem promieni ultrafioletowych, a prócz tego może być dokonana za pomocą szeregu reakcji chemicznych. Wspomniane wyżej kwasy będące izomerami przestrzennymi występują w postaciach następujących:

Postać mniej trwała

Kwas izokrotonowy

Kwas angelikowy

Kwas oleinowy

Kwas erukowy

Postać bardziej trwała

Kwas krotonowy

Kwas tyglinowy

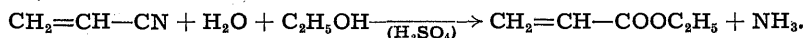
Kwas elaidynowy

Kwas brasydynowy

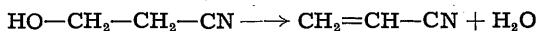
Kwas akrylowy $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ można otrzymać z alkoholu allilowego $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Przez przyłączenie bromu do alkoholu allilowego otrzymuje się alkohol dwubromopropylowy, który utlenia się kwasem azotowym. Przez oderwanie bromu od powstałego kwasu dwubromopropionowego — działaniem cynku metalicznego — otrzymuje się kwas akrylowy. Kwas akrylowy można też otrzymać w sposób prostszy przez hydrolizę akrylonitrylu.

Kwas akrylowy jest cieczą o ostrym, kwaśnym zapachu; temp. wrz. 140° , temp. topn. 13° , gęstość 1,0621 (w 16°).

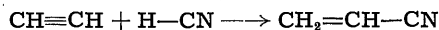
Estry kwasu akrylowego, których polimery mają duże znaczenie praktyczne w produkcji mas plastycznych i szkła organicznego, otrzymuje się łatwo przez działanie alkoholi i kwasu siarkowego na akrylonitryl



Sam akrylonitryl otrzymuje się przez odwodnienie cyjanohydryny etylenu

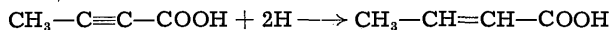


lub przez przyłączenie cyjanowodoru do acetyleny (w obecności soli miedziawych)



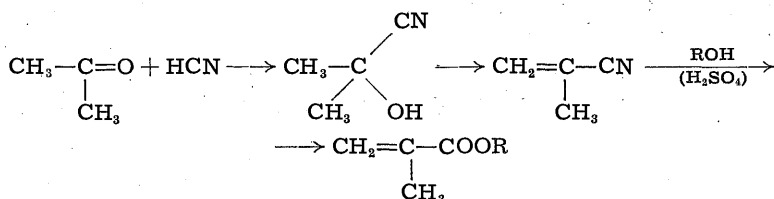
Kwasy krotonowe $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. Trwały kwas krotonowy (temp. topn. 72° , temp. wrz. 189°) występuje w naturalnym oleju krotonowym. Można go otrzy-

mać prawie wszystkimi metodami prowadzącymi do otrzymywania kwasów nienasyconych z podstawionych kwasów nasyconych. Otrzymuje się go również przez redukcję kwasu tetrolowego



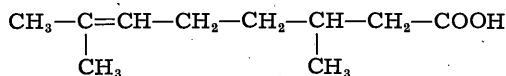
Nietrwały kwas izokrotonowy udało się dotąd otrzymać tylko jedną drogą, a mianowicie przez oderwanie cząsteczki chlorowodoru od estru dwuchloromasłowego $\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$. Powstają przy tym estry dwóch stereoizomerów kwasu β -chlorokrotonowego $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOH}$. Przez działanie amalgamatem sodowym chlor zostaje podstawiony przez wodór i jeden izomer daje kwas krotonowy, drugi zaś kwas izokrotonowy. Kwas izokrotonowy, zwany dawniej „ciekłym kwasem krotonowym”, ma temp. topn. $15,5^\circ$ oraz temp. wrz. 172° .

Szeroko stosowane w przemyśle estry kwasu α -metyloakrylowego, czyli *meta-krylowego*, będącego izomerem kwasów krotonowych, otrzymuje się z acetonu, według następującego schematu:

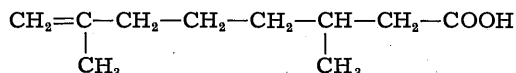


Kwas angelikowy i tyglinowy $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. Obydwa te kwasy występują w olejku rumianku rzymskiego oraz w niektórych innych olejkach roślinnych. Kwas angelikowy jest składnikiem olejku rośliny *Angelica archangelica*, a olej krotonowy zawiera gliceryd kwasu tyglinowego. Kwasy te można również otrzymać syntetycznie.

Nieczynny kwas cytronelowy, czyli dwuhydrogeraniowy, o temp. wrz. $157^\circ/23 \text{ mmHg}$, jest prawdopodobnie mieszaniną izomerów



oraz



Kwas oleinowy $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Jak już była mowa na str. 273, kwas oleinowy (razem z kwasem palmitynowym i stearynowym) jest jednym z najważniejszych składników tłuszczów, w którym występuje w postaci estru gliceryny. Jest on głównym składnikiem kwasów ciekłych, które oddziela się od kwasów stałych po zmydleniu glicerydów.

Sposób oddzielania kwasu oleinowego od kwasów nasyconych oparty jest na tym, że w przeciwieństwie do soli kwasów nasyconych jego sól ołowiawa jest rozpuszczalna w eterze. Kwas oleinowy wydzielony ze swojej soli ołowiawej działaniem kwasu solnego, oczyszcza się ostatecznie przez przekrystalizowanie jego soli barowej z alkoholu.

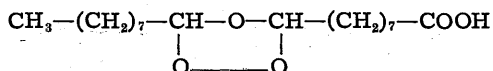
Czysty kwas oleinowy jest oleistą cieczą, bez smaku i zapachu, o gęstości 0,900 (w 12°). Przez oziębianie została się na masę krystaliczną o temp. topn. 14°, temp. wrz. 223°/10 mmHg i 153° (pod próżnią promieni katodowych).

Budowę kwasu oleinowego — łańcuch prosty i podwójne wiązanie między atomami węgla 9 i 10 —



ustalono na podstawie tego, że produktami rozkładu w czasie utleniania nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym są kwasy o łańcuchach prostych: kwasy pelargonowe $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ i kwas azelainowy $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ (str. 458).

Przez działanie ozonu (str. 333) na kwas oleinowy powstaje produkt przyłączenia (ozonek) o budowie



który gotowany z wodą daje aldehyd pelargonowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ i kwas aldehydoazelainowy $\text{CHO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Przez redukcję kwasu oleinowego wodorem w obecności katalizatorów otrzymuje się kwas o łańcuchu prostym, a mianowicie kwas stearynowy. Świadczy to, że cząsteczka kwasu oleinowego zawiera nierozgałęziony łańcuch węglowy.

Sole metali alkalicznych kwasu oleinowego są łatwiej rozpuszczalne w wodzie niż mydła powstałe ze stałych kwasów tłuszczowych. Podobnie jak te ostatnie można je wydzielić ze stężonych roztworów przez wysołowanie solą kuchenną.

Mydła kwasu oleinowego znajdują duże zastosowanie w technice (do prania wełny itp). Sól ołowiawą $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Pb}$, rozpuszczalną w eterze, stosuje się w medycynie.

W obecności niewielkich ilości kwasu azotawego ciekły kwas oleinowy przechodzi w swój stereoizomer — kwas elaidynowy — o temp. topn. 51—52°.

Kwas oleinowy i elaidynowy po przyłączeniu bromu dają dwa stereoizomery — kwasy dwubromostearynowe, a po utlenieniu nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym — dwa stereoizomeryczne kwasy dwuhydroksystearynowe. Pod wpływem kwasu siarkowego kwas oleinowy i elaidynowy przyłączają cząsteczkę wody i dają ten sam produkt — kwas hydroksystearynowy $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COOH}$.

Kwas erukowy $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$ (temp. topn. 34°) występuje w postaci estru glicerynowego w niektórych tłuszczach, np. w oleju rzepaku, oleju białej i czarnej gorczycy, w nasionach winorośli i in. W obecności śladów kwasu azotawego kwas eru-

kowy przechodzi w stały kwas brasydynowy. Rozszczepienie obu kwasów przez utlenienie na kwas pelargonowy $C_8H_{17}COOH$ i kwas brasyłowy $HOOC-(CH_2)_{11}-COOH$, wskazuje, że oba kwasy mają jednakową budowę $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$, czyli że są izomerami przestrzennymi.

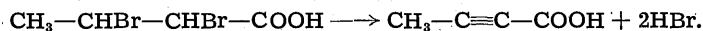
Kwasy nienasycone o wzorze ogólnym $C_nH_{2n-4}O_2$

Kwasy o takim składzie mogą zawierać albo jedno wiązanie potrójne, albo dwa wiązania podwójne.

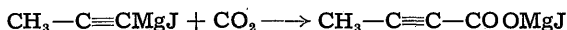
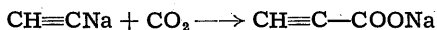
Kwasy z wiązaniem potrójnym

Najprostszy kwas z wiązaniem potrójnym jest *kwas propiolowy* $CH\equiv C-COOH$. Jego pierwszy homolog $CH_3-C\equiv C-COOH$ nazywa się *kwasem tetrolowym*.

Kwasy te można otrzymywać przez działanie alkoholowych roztworów wodorotlenków alkalicznych na dwubromopodstawione kwasy nasycone, np.



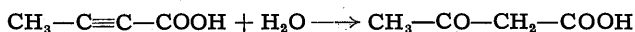
Oprócz tego można je otrzymywać z acetylenków sodu i magnezoorganicznych pochodnych acetyleny (str. 345) przez działanie dwutlenku węgla



Działając kwasami mineralnymi na powstałe sole można wydzielić wolne kwasy z potrójnym wiązaniem.

Kwasy szeregu propiolowego mogą przyłączać jedną lub dwie cząsteczki wodoru, chlorowców i chlorowcowodorów, podobnie jak węglowodory szeregu acetylenowego.

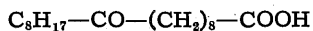
Kwasy te pod wpływem kwasu siarkowego lub ogrzewania z wodorotlenkami alkalicznymi przyłączają cząsteczkę wody i dają ketonokwasy, np.



Kwas propiolowy $CH\equiv C-COOH$ ma ostry zapach, topi się w temp. 18° , wrze z rozkładem w temp. $140-145^\circ$; gęstość $d_4^{20} = 1,138$. Z amoniakalnym roztworem chlorku miedziawego tworzy charakterystyczny związek miedziawy.

Kwas tetrolowy $CH_3-C\equiv C-COOH$ jest substancją krystaliczną o temp. topn. $76,5^\circ$ i temp. wrz. 203° .

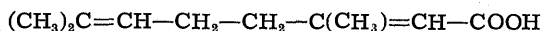
Kwas stearolowy $CH_3-(CH_2)_7-C\equiv C-(CH_2)_7-COOH$ topi się w temp. 48° . Otrzymuje się go działaniem alkoholowego roztworu alkaliów na izomery przestrzenne kwasu dwubromostearynowego. Podczas ogrzewania ze stężonym kwasem siarkowym kwas stearolowy przyłącza wodę i daje kwas *ketonostearynowy*



Jest nadzwyczaj ciekawe, że w jednym z tłuszczów naturalnych (olej owoców rośliny *Pieramnia*) znaleziono gliceryd kwasu z potrójnym wiązaniem. Kwas ten o budowie $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ nazywa się kwasem *tarirynowym*. Jest to bardzo rzadki przypadek występowania w przyrodzie związku z wiązaniem potrójnym.

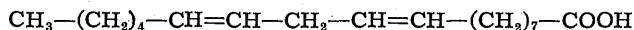
Kwasy z dwoma wiązaniami podwójnymi

Z kwasów tego szeregu był już omówiony *kwas geraniowy* (str. 403)



Kwas ten pod wpływem 65—70%-owego kwasu siarkowego łatwo przechodzi w cykliczny kwas *cyklogeraniowy*.

W tym przypadku bardzo ciekawe są również kwasy o 18 atomach węgla, które w postaci estrów glicerynowych znajdują się w tak zwanych olejach schnących, np. w oleju lnianym, konopnym i makowym. Z kwasów tych w oleju konopnym i lnianym występuje *kwas linolowy* $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$. Przyłącza on dwie cząsteczki bromu, a przez utlenienie nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym daje kwas czterohydroksystearynowy; przez redukcję przechodzi w kwas stearynowy. Przypuszczalna budowa kwasu linolowego jest następująca:



Olej lniany w 50% składa się z glicerydów dwóch izomerycznych kwasów $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, zwanych kwasem *linolenowym* i *izolinolenowym*. Kwasy te (nie wydzielone w stanie czystym) zawierają trzy podwójne wiązania, ponieważ przy utlenianiu nadmanganianem potasowym dają kwasy sześciohydroksystearynowe. Dla kwasu linolenowego prawdopodobna jest budowa następująca:

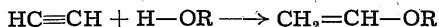


W różnych gatunkach tranu występuje *kwas jekorynowy* $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, będący izomerem kwasów linolenowych.

ACETYLEN JAKO SUROWIEC W PRZEMYSŁOWEJ SYNTEZIE ORGANICZNEJ

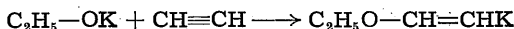
Acetylen zajmuje niewątpliwie pierwsze miejsce wśród wszystkich węglowodorów nienasyconych, jeżeli chodzi o różnorodność produktów, które można z niego otrzymać. Prawie wszystkie przemiany acetyleny można sprowadzić do następujących typów.

1. Syntezy typu reakcji Kuczerowa (str. 227)



Jeżeli użyje się wody zamiast alkoholu, wówczas powstający alkohol winylowy ulega izomeryzacji na aldehyd octowy.

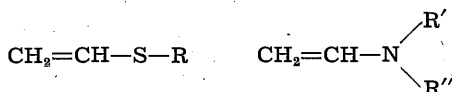
Oprócz syntezy *aldehydu octowego** i produkcji z niego, na skalę przemysłową, syntetycznego *kwasu octowego*, opartej na reakcjach tego typu, należy wspomnieć o możliwości syntezy szeregu *estrów winylowych* (Faworski, Szostakowski):



Reakcje te zachodzą pod wpływem wodorotlenków alkalicznych.

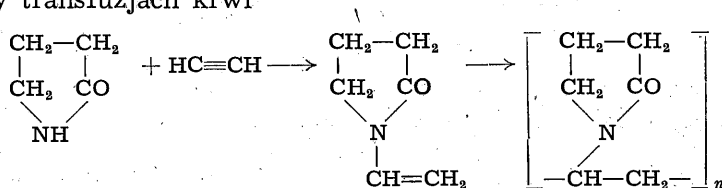
Z fenolami (patrz t. II) w analogicznych warunkach tworzą się *etry winylowe fenoli*, np. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Merkaptany i aminy mogą reagować w ten sam sposób, co alkohole, dając *siarczki winylowe* i *aminy winylowe*:

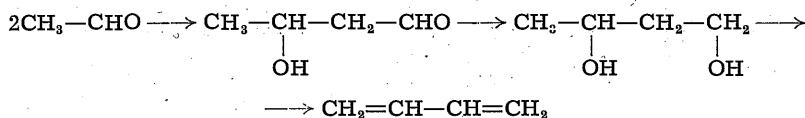


W obecności soli cynku lub soli kadmu acetylen wchodzi jako podstawnik do pierścienia aromatycznego fenolu. Na przykład w przypadku trzeciorzędowego n-butylofenolu powstaje trzeciorzędowy n-butylohydroksystyren, którego polimery używane są pod nazwą *korezyny* do nadania lepkości kauczukom syntetycznym.

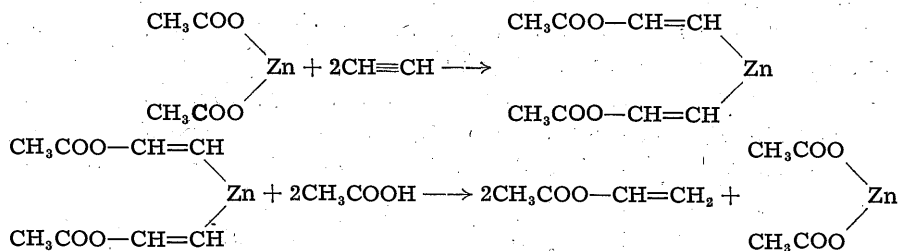
Wprowadzenie grupy winylowej do butyrolaktamu za pomocą acetylenu i późniejsza polimeryzacja produktu reakcji w roztworze wodnym, pod wpływem nadtlenu wodoru, prowadzi do postawiania obojętnych roztworów, stosowanych w Niemczech w okresie drugiej wojny światowej, pod nazwą *kollidonu* lub *peristonu*, jako środka zastępującego plazmę przy transfuzjach krwi



* W Niemczech produkuje się butadien z aldehydu octowego według następującego schematu:

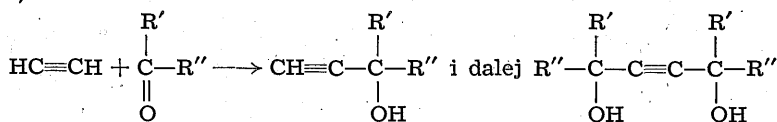


Do winylowania kwasów używa się ich soli cynkowych; np. octan winylu otrzymuje się według następującego schematu:

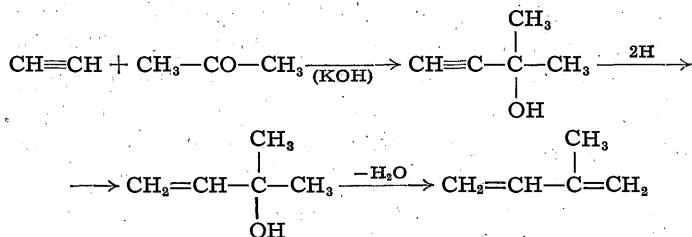


Przez hydrolizę polimerów octanu winylu otrzymuje się *alkohole poliwinyłowe* $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$, których roztwory wodne mają również znaczenie przemysłowe.

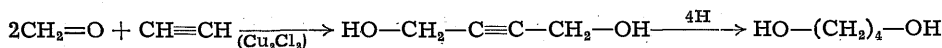
2. Syntezy ze związkami zawierającymi grupę karbonylową według typu reakcji Faworskiego (str. 348)



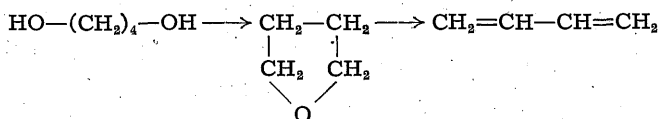
Reakcje te często nazywają się *syntezami alkinolowymi*. Przyłączanie acetylenu do ketonów zachodzi pod wpływem sproszkowanego wodorotlenku potasowego lub amidku sodowego. Z aldehydami przyłączanie zachodzi w obecności acetylenków miedzi lub srebra. W ten sposób Faworski otrzymał z acetonu i acetylenu *izopren*



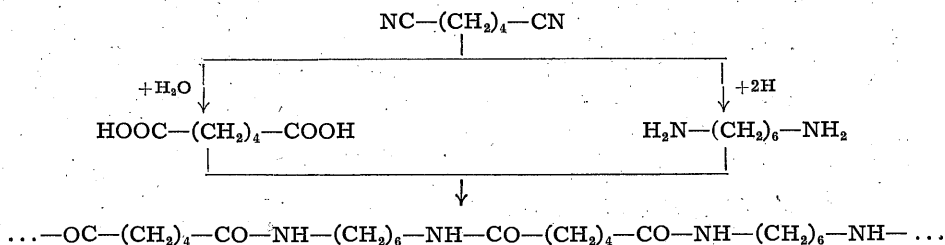
W Niemczech dokonano syntezy *butadienu* z acetylenu i aldehydu mrówkowego. Początkowo otrzymano butanodiol-1,4



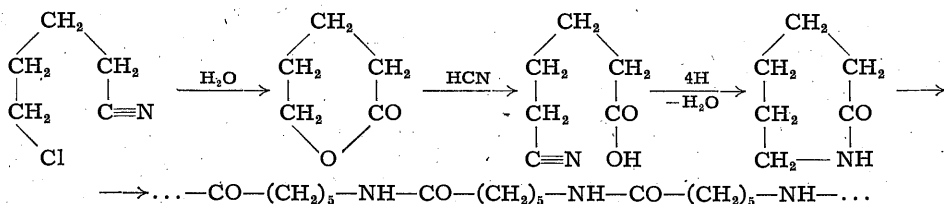
który następnie odwadniano albo bezpośrednio na butadien, albo poprzez przejściowe wyodrębnienie czterohydrofuranu (patrz t. II)



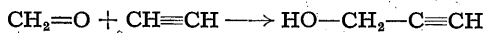
Butynodiol-1,4 i otrzymywane z niego butenodiol-1,4 i butanodiol-1,4 mogą ulegać najrozmaitszym przemianom. Przytoczymy tu chociażby możliwość przeprowadzenia butanodiolu-1,4 w 1,4-dwuchlorobutan, z którego działaniem cyjanku sodowego można otrzymać nityrl kwasu adypinowego. Przez hydrolizę nityrlu powstaje kwas adypinowy, a przez redukcję nityrlu tworzy się sześciometylenodwuamina-1,6. Sól sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego daje żywicę poliamidową, z której wyrabia się *włókno nylonowe*



W 1,4-dwuchlorobutanie można w pewnych warunkach podstawić tylko jeden atom chloru grupą nitylową. Przez hydrolizę otrzymanego δ -chlorowaleronityrlu można otrzymać walerolakton, który działaniem cyjanku sodowego można przeprowadzić w mononityrl kwasu adypinowego. Przez uwodornienie tego nityrlu otrzymuje się kwas aminokapronowy, który po odszczepieniu wody daje kaprolaktam, z którego wyrabia się inną żywicę poliamidową, dającą *włókno kapronowe*

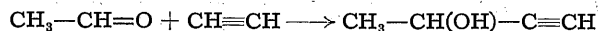


Reakcję acetyleny z aldehydem mrówkowym można zatrzymać w stadium tworzenia się alkoholu propargilowego (propyn-2-olu-1)



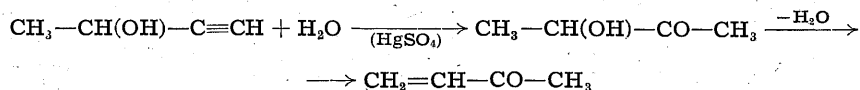
Przez uwodornienie można z niego otrzymać alkohol allilowy, a z tego ostatniego — *glicerynę* (patrz str. 434) i szereg jej pochodnych.

Kondensując jedną cząsteczkę aldehydu octowego z acetylenem można otrzymać butyn-3-ol-2



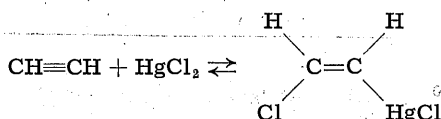
Przez uwodornienie powstaje z niego butanol-2, który po odwodornieniu daje *metyloetyloketon*. Natomiast, jeżeli butynol zostanie uwod-

niony metodą Kuczerowa w obecności siarczanu rtęciowego, powstaje wówczas *acetoina*, z której można otrzymać *metylowinyloketon*

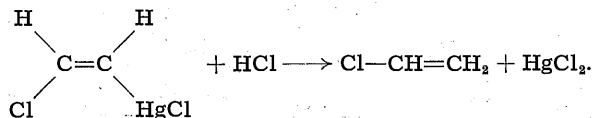


3. Reakcje przebiegające poprzez stadium związku metaloorganicznego.

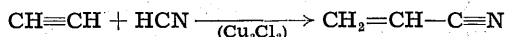
Z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, że przebieg tych reakcji związany jest z przejściowym powstawaniem związków metaloorganicznych typu $\text{ClCH}=\text{CHMeCl}$, dokładnie zbadanych przez Niemiejana. Związki takie łatwo powstają przez przyłączenie sublimatu do acetyleny



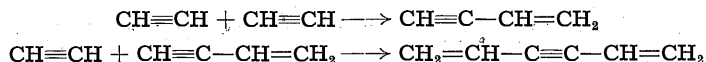
W ten sam sposób można otrzymać analogiczne związki innych pierwiastków. Wszystkie te związki są bardzo aktywne chemicznie i łatwo mogą rozkładać się z powrotem na acetylen i chlorek metalu lub wchodzić w reakcje wymiany. W ten sposób np. z acetyleny i chlorowodoru w obecności HgCl_2 lub Cu_2Cl_2 powstaje chlorek winylu. Początkowo powstaje chlorek chlorowinyloortęciowy, który następnie reaguje z chlorowodorem



W podobny sposób powstaje nityl kwasu akrylowego



Do tego samego typu zaliczają się prawdopodobnie również i reakcje powstawania winyloacetyleny i dwuwinyloacetyleny:

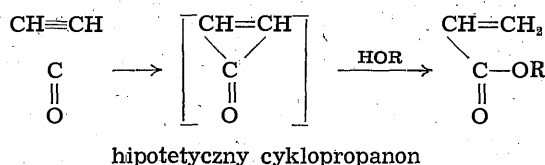


które zachodzą w stężonych roztworach wodnych, zawierających sole miedziawe i chlorek amonowy. Znaczenie tych reakcji dla syntezy kauczuku chloroprenowego było już omówione na str. 356.

Należy dodać, że stosując reakcję Kuczerowa np. do winyloacetyleny można dalej syntetyzować nie kończący się prawie szereg bardzo ciekawych związków cyklicznych, włącznie do związków zbliżonych do *steryny* naturalnych (N a z a r o w).

4. Reakcje acetylenu (i jego homologów) z tlenkiem węgla.

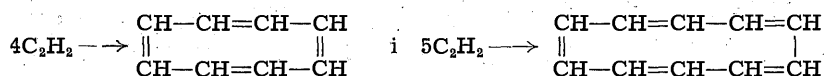
Reakcję acetylenu z tlenkiem węgla można wyrazić następującym schematem:



W obecności wody powstaje *kwasy akrylowy*, a w obecności alkoholi — *estry kwasu akrylowego*. Reakcje te zachodzą zwykle pod ciśnieniem, w roztworach kwaśnych w obecności karbonylku niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ lub soli niklowych.

5. Polimeryzacja acetylenu może przebiegać z powstawaniem rozmaitych produktów.

O powstawaniu dimerów i trimerów była już mowa wyżej (str. 363). Ogrzewanie roztworu acetylenu w czterohydrofuranie do temp. 50—60°, pod ciśnieniem, w obecności soli niklowych prowadzi do powstawania polienów cyklicznych — cyklooktatetraenu i cyklodekapentaenu (patrz t. II):



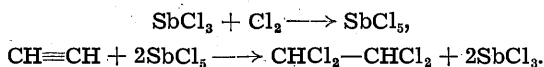
Przez uwodornienie cyklooktatetraenu można otrzymać cyklooktan, który po utlenieniu daje szereg ważnych produktów, w tej liczbie substancje wyjściowe do produkcji *żywic poliamidowych* (str. 419).

Podczas przepuszczania acetylenu w fazie gazowej w temp. 100—180° nad drobno sproszkowaną miedzią (Sabatier i Senderens) powstaje mieszanina mało zbadanych węglowodorów nienasyconych. W granicach temp. 180—250° powstaje bezpostaciowy, nierozpuszczalny, lekki proszek barwy jasnobrażowej, o składzie $(\text{CH})_n$, zwany *kuprenem*. Jest to lekki materiał izolacyjny, nie przewodzący ciepła.

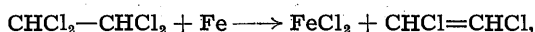
W temperaturach przekraczających 250° zachodzi początkowo rozkład acetylenu na wodór i węgiel, a następnie węgiel zaczyna katalizować częściowe powstawanie *węglowodorów aromatycznych*: benzenu, styrenu, naftalenu itd. Jak wykazał już Berthelot, acetylen w temp. 645—800° tworzy głównie benzen. Polimeryzacja trzech cząsteczek acetylenu z utworzeniem benzenu zachodzi bardzo łatwo nad węglem aktywnym (Zjeliński, Kazanski).

6. Przyłączanie chloru. Przyłączanie chloru do acetylenu w fazie gazowej zachodzi bardzo gwałtownie, a czasem nawet wybuchowo. Dlatego chlorowanie prowadzi się w fazie ciekłej, w środowisku goto-

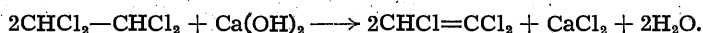
wego produktu przyłączenia chloru (czterochloroetanu), w obecności chlorku antymonowego jako katalizatora



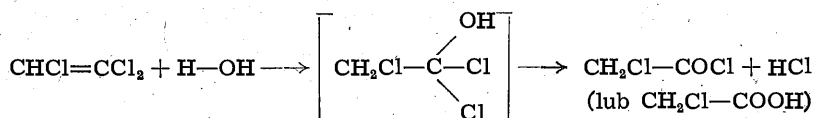
Czterochloroetan, używany jako rozpuszczalnik tłuszczów i olejów, okazał się jednak mało przydatny w praktyce, ponieważ wywołuje korozję aparatury



a poza tym ma stosunkowo wysoką temperaturę wrzenia, co utrudnia jego regenerację. Znacznie cenniejszym rozpuszczalnikiem okazał się trójchloroetylen, który łatwo otrzymuje się z czterochloroetanu działaniem mleka wapiennego



Przez przyłączenie wody do trójchloroetylenu w obecności kwasu siarkowego można łatwo otrzymać, zależnie od warunków reakcji, albo *chlorek kwasu chlorooctowego*, albo *kwas jednochlorooctowy*



Nawet ten krótki przegląd daje pojęcie o olbrzymim znaczeniu acetylenu jako materiału wyjściowego w dziedzinie przemysłowej syntezy organicznej.

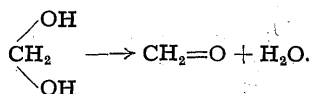
WIELOPODSTAWIONE POCHODNE WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH I NIENASYCONYCH

Przez podstawienie w węglowodorach dwóch, trzech lub więcej atomów wodoru przez inne atomy lub rodniki powstają związki zwane dwupodstawionymi, trójpodstawionymi lub ogólnie wielopodstawionymi.

Wielopodstawione związki chlorowcowe były już rozpatrzone (str. 185 i nast. oraz str. 392).

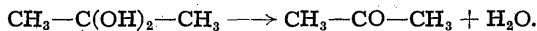
ALKOHOLE DWUWODOROTLENOWE (GLIKOLE)

Zgodnie z teorią budowy najprostszym z możliwych alkoholi dwuwodorotlenowych, zwanych również *glikolami*, powinien być alkohol o budowie $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Alkohol taki (dwuhydroksymetan lub glikol metylenowy) nie jest jednak znany w stanie wolnym. W przypadkach, w których można oczekiwać jego powstania, zachodzi odszczepienie cząsteczki wody i otrzymuje się aldehyd mrówkowy



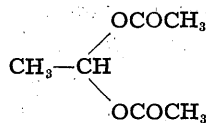
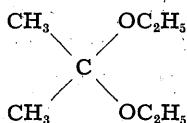
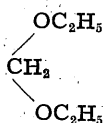
Glikol metylenowy może istnieć, w postaci mniej lub więcej trwałej, prawdopodobnie tylko w roztworach wodnych (str. 249), lecz i w tym przypadku daje on wszystkie reakcje aldehydu mrówkowego, widocznie na skutek łatwej przemiany w aldehyd.

Tak samo nietrwałe są i inne alkohole dwuwodorotlenowe, w których obie grupy wodorotlenowe znajdują się przy tym samym atomie węgla. W momencie powstawania wydzielają one również cząsteczkę wody przechodząc w odpowiednie aldehydy lub ketony, np.



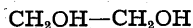
W niektórych jednak bardziej złożonych przypadkach, tego rodzaju związki są bardziej trwałe; przykładem — hydrat chloralu $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$.

Etery i estry takich alkoholi, np.:

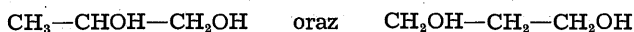


są substancjami trwałymi. Etery te znane są pod nazwą *acetalu aldehydów i ketonów* (str. 235).

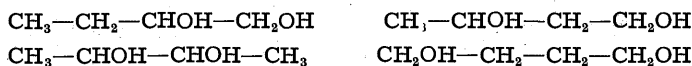
Najprostszy ze znanych alkoholi dwuwodorotlenowych pochodzi od etanu i ma budowę następującą:



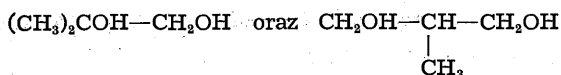
Homolog następny może istnieć w dwóch formach izomerycznych:



Od normalnego butanu można wyprowadzić cztery glikole:



od izobutanu — dwa glikole

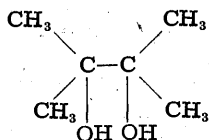


Nazwy wielu alkoholi dwuwodorotlenowych wyprowadza się od nazw dwupodstawionego rodnika dodając słowo *glikol*, np. *glikol etylenowy* $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, *glikol propylenowy* $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$, *glikol trójmetylenowy* $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Związki te rozpatruje się czasem jako dwuhydroksypochodne węglowodorów, np. 1,2-dwuhydroksypropan $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Według słownictwa genewskiego używa się również końcówki *ol*, podobnie jak w przypadku alkoholi jednowodorotlenowych, lecz w celu wskazania liczby grup wodorotlenowych pisze się *diol* (dla alkoholi dwuwodorotlenowych), *triol* (dla alkoholi trójwodorotlenowych), *tetraol* (dla czterowodorotlenowych) itd., a więc np. 2-metylopropanodiol-1,2.

W alkoholach dwuwodorotlenowych grupy hydroksylowe mogą być połączone z pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowymi atomami węgla. Dlatego też rozróżnia się glikole dwupierwszorzędowe, pierwszorzędowo-drugorzędowe itd.

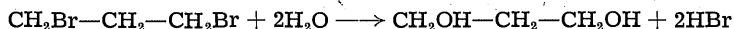
Alkohole dwutrzeciorzędowe, w których obie grupy wodorotlenowe znajdują się przy sąsiednich atomach węgla, nazywają się *pinakonami*, np.



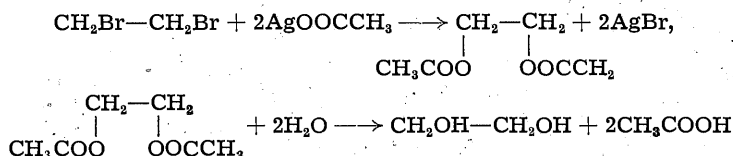
Sposoby otrzymywania. Glikole można otrzymywać wszystkimi sposobami, którymi otrzymuje się alkohole. Istnieją sposoby otrzymywania, za pomocą których można wprowadzić równocześnie dwie grupy wodorotlenowe. Możliwe jest również otrzymywanie glikoli ze związków zawie-

rających już jedną grupę wodorotlenową i w tym przypadku pozostaje tylko wprowadzić drugą grupę wodorotlenową.

Glikole można np. otrzymywać przez działanie wody na związki dwuchlorowcowe, w których atomy chlorowca znajdują się przy dwóch różnych atomach węgla

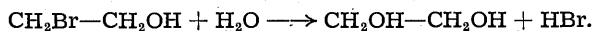


lub przez przejściowe otrzymanie estrów i następnie hydrolizę:



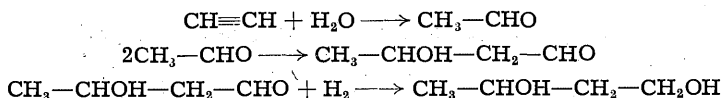
(w ten sposób Wurtz w 1859 r. po raz pierwszy otrzymał glikole).

Glikole można również otrzymać przez wymianę chlorowca na grupę wodorotlenową w chlorowcohydrynach (chlorowcopodstawionych alkoholach)



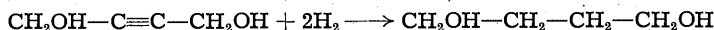
Glikole, w których grupy wodorotlenowe znajdują się przy dwóch sąsiednich atomach węgla, można otrzymywać przez ostrożne utlenienie węglowodorów szeregu etylenowego (str. 332) nadmanganianem potasowym.

Butanodiol-1,3 (produkt przejściowy w produkcji kauczuku syntetycznego, który następnie przeprowadza się w butadien-1,3) otrzymywano w Niemczech z acetylenu poprzez stadium przejściowe aldehydu octowego (str. 380):



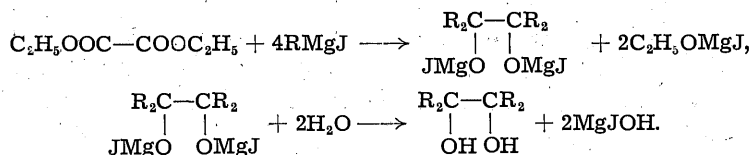
W USA w tym samym celu otrzymywano pewne ilości butanodiolu-2,3 przez fermentację glikozy wywołowaną specjalnego rodzaju bakteriami.

Butanodiol-1,4 (glikol butylenowy) otrzymuje się przez uwodornienie butynodiolu-1,4 (str. 380)

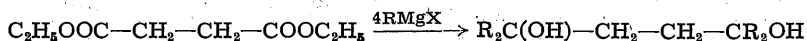


Pinakony otrzymuje się przez redukcję ketonów (str. 230).

Pinakony można poza tym otrzymać działając związkami magnezoorganicznymi na estry kwasu szczawiowego:



W analogiczny sposób z estrów innych kwasów dwukarboksylowych można otrzymać inne glikole dwutrzeciorzędowe, np.



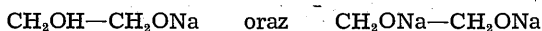
Własności fizyczne. Niższe glikole mają postać dość gęstych bezbarwnych cieczy, bez zapachu, o smaku słodkim; stąd też pochodzi ich nazwa (z grec. „glikus” — słodki). Glikol etylenowy miesza się z wodą i alkoholem. Wszystkie niższe glikole są dobrze rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, a dość trudno w eterze. Wyższe glikole są trudno rozpuszczalne w wodzie i znacznie trudniej w alkoholu i eterze.

Wprowadzenie drugiej grupy wodorotlenowej do cząsteczki alkoholu znacznie podwyższa gęstość i temperaturę wrzenia substancji. Na przykład glikol etylenowy $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ wrze w temp. $197,2^\circ$ i ma gęstość 1,130 (w 0°), tymczasem alkohol etylowy wrze w temp. $78,3^\circ$, a gęstość jego wynosi 0,806 (w 0°). Tylko niższe glikole mogą destylować bez rozkładu pod ciśnieniem atmosferycznym.

Pinakony są zazwyczaj substancjami krystalicznymi.

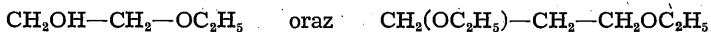
Własności chemiczne. Glikole mogą dawać wszystkie reakcje chemiczne alkoholi jednowodorotlenowych. W reakcjach tych może brać udział jedna lub dwie grupy alkoholowe. Reakcje glikoli wykazują ponadto pewne cechy szczególne, wywołane obecnością dwóch grup wodorotlenowych w cząsteczce.

W glikolach można np. stopniowo zastąpić jeden lub dwa atomy wodoru w grupach wodorotlenowych atomami metalu i otrzymać związki następujące (przez analogię do alkoholatów związki te nazywają się *glikolanami*):

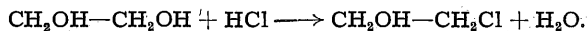


Położenie dwóch grup wodorotlenowych przy sąsiednich atomach węgla ułatwia podstawianie atomów wodoru atomami metalu. Dlatego glikolany powstają łatwiej niż alkoholany alkoholi jednowodorotlenowych.

Przez działanie chlorowcoalkanów na glikolany można otrzymać dwa szeregi eterów:



Podczas działania kwasów chlorowcowodorowych na glikole jedna grupa wodorotlenowa ulega zazwyczaj łatwo podstawieniu przez chlorowiec, np.



Otrzymywane związki nazywają się *chlorowcohidrynami glikoli* (chlorowcopodstawione alkohole). Chlorohidryny nazywane są niekiedy *alkilenochlorohidrynami*, ponieważ można je otrzymać z olefin i kwasu podchlorawego.

Tablica 20

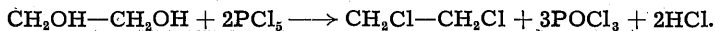
Glikole

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość d_4^{20}	Współczynnik załamania światła n_D^{20}
Glikol etylenowy	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	-13,2	197,2	1,114	1,4319
Propanodiol-1,2	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	—	187,4	1,035 (d_4^{22})	1,4328
Propanodiol-1,3 (glikol trójmetrylenowy)	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	—	214,7	1,054	1,4396
Butanodiol-1,2	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—	192	1,006 (d_4^{17})	1,4391 (w 18°)
Butanodiol-1,3	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	—	207,5	1,005	1,4424
Butanodiol-1,4	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	19	229,2	1,020	1,4461
Butanodiol-2,3: układ mezo*	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{C} & -\text{C}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	34,4	182,5	1,003	1,4375
racemiczny	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{OH} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{C} & -\text{C}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{OH} & \text{H} \end{array}$	7,6	176,7	—	—
2,3-Dwumetylobutanodiol-2,3 (pinakon)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & -\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} & & \text{H}_3\text{C} \\ & & \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$	38**	172	—	—

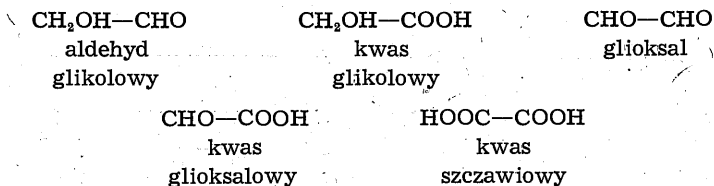
* O układzie mezo patrz str. 513

** Temp. topn. pinakonu bezwodnego. Hydrat z 6 cząsteczkami wody topi się w temp. 34°.

Za pomocą pięciochlorowcowych związków fosforu można podstawić obie grupy wodorotlenowe atomami chlorowca



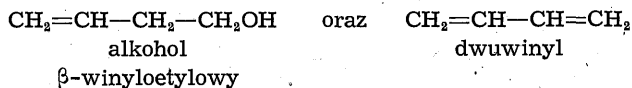
Reakcje utleniania glikoli przebiegają niejednakowo, zależnie od tego, jakie grupy wodorotlenowe biorą w nich udział (pierwszo, drugo- czy trzeciorzędowe). Obecność dwóch grup wodorotlenowych umożliwia otrzymanie z glikoli znacznie większej liczby produktów utlenienia o tej samej liczbie atomów węgla niż z alkoholi jednowodorotlenowych. Glikol etylenowy np. może dać następujące produkty utlenienia:



Utlenianie kwasem jodowym glikoli zawierających grupy wodorotlenowe przy dwóch sąsiednich atomach węgla prowadzi do rozerwania wiązania między tymi atomami (o utlenianiu kwasem nadjodowym patrz. str. 555), np.

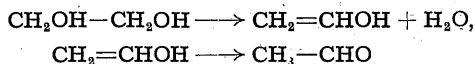


Oderwanie od glikolu jednej cząsteczki wody może doprowadzić do powstania alkoholu nienasyconego, a oderwanie dwóch cząsteczek — do otrzymania węglowodoru o dwóch podwójnych wiązaniach. Na przykład, glikol $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ może dać:



W zależności od warunków odwodnienie glikoli może przebiegać również w inny sposób.

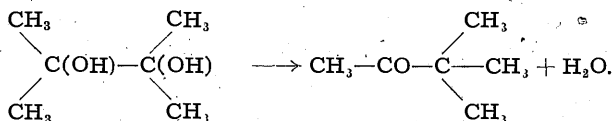
Glikole, w których grupy wodorotlenowe znajdują się przy sąsiednich atomach węgla, podczas ogrzewania zwłaszcza ze środkami odciągającymi wodę, np. z chlorkiem cynkowym, wydzielają cząsteczkę wody i tworzą aldehydy lub ketony. Możliwe, że produktem przejściowym jest w tym przypadku alkohol nienasycony (str. 396)



Istnieją również inne tłumaczenia przebiegu tej reakcji.

Glikole dwutrzeciorzędowe, *pinakony*, mogą również wydelać cząsteczkę wody pod wpływem kwasów mineralnych, tlenochlorków, chlorku

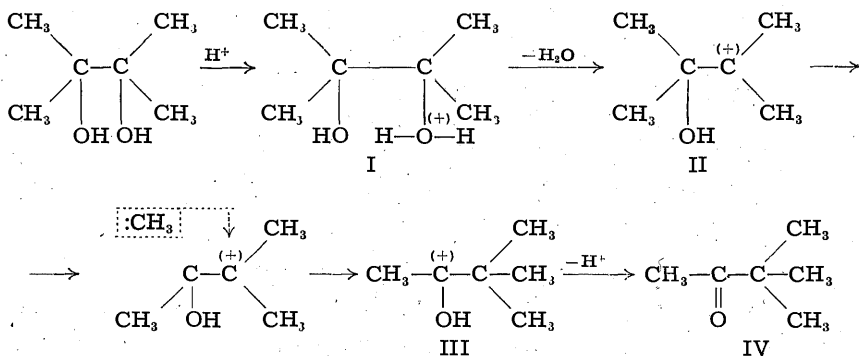
cynkowego lub innych środków odciągających wodę i przechodzić w ketony zwane *pinakolinami*. Zjawisku temu towarzyszy przesunięcie jednego z rodników od jednego trzeciorzędowego atomu węgla do drugiego, np.



Reakcja ta zalicza się do przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych (str. 64) i nazywa się *przegrupowaniem pinakolinowym*.

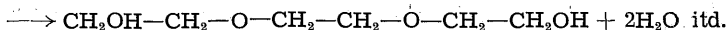
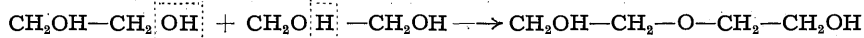
Przegrupowanie pinakolinowe przebiega prawdopodobnie w następujący sposób.

Przez działanie środka odciągającego wodę, np. protonu, powstaje związek oksoniowy I, od którego odrywa się cząsteczka wody. Powstały kation II przegrupowuje się w ten sposób, że do atomu węgla o ładunku dodatnim przechodzi grupa metylowa w postaci anionu (ze swoją parą elektronową). W rezultacie powstaje kation III z ładunkiem dodatnim na drugorzędowym atomie węgla. Przez oderwanie protonu od tego kationu powstaje pinakolina IV:

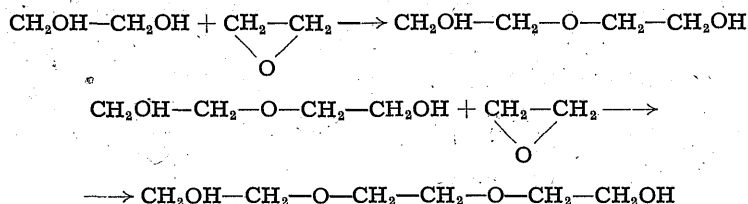


Cały proces przegrupowania przebiega nieprzerwanie wewnątrz cząsteczki bez powstawania przejściowych, niezależnych kinetycznie cząstek.

Miedzy dwiema, trzema lub większą liczbą cząsteczek glikolu może zachodzić reakcja analogiczna do reakcji tworzenia się eterów, przy czym powstają *poliglikole*, np. tak zwane *alkohole polietylenowe*

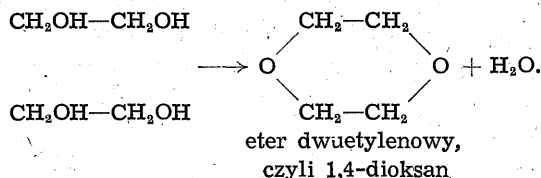


Poliglikole otrzymuje się również przez działanie tlenku etylenu na glikole:

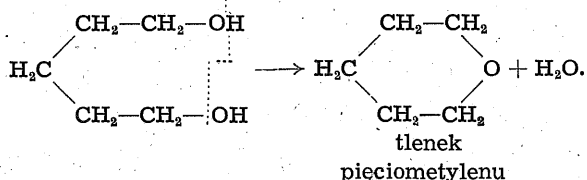


lub bezpośrednio przez reakcję między tlenkiem etylenu, i odpowiednią ilością wody.

Podczas ogrzewania glikolu z małymi ilościami kwasu siarkowego może nastąpić wydzielenie dwóch cząsteczek wody z dwóch cząsteczek glikolu zawierających grupy wodorotlenowe przy sąsiednich atomach węgla. Powstają przy tym związki cykliczne o charakterze eterów z pierścieniem złożonym z sześciu atomów (Faworski):



Powstawanie związku o wiązaniu eterowym (tlenowym) może nastąpić również wewnątrz jednej cząsteczki glikolu. Tego rodzaju eter wewnętrzny tworzy się łatwo w tych przypadkach, kiedy powstaje pierścień złożony z pięciu lub sześciu atomów, np.



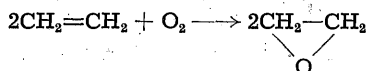
Oderwanie wody od glikoli zawierających grupy wodorotlenowe przy sąsiednich atomach węgla nie prowadzi zazwyczaj do powstania tlenków, lecz do produktów ich przemiany. Tlenki natomiast otrzymuje się zwykle przez działanie ługiem na chlorohydryny glikoli (patrz niżej).

Glikol etylenowy znalazł zastosowanie techniczne jako środek zastępujący glicerynę, zwłaszcza do sporządzania mieszanin o niskim punkcie krzepnięcia, zawierających wodę, stosowanych do chłodzenia cylindrów silników samochodowych (w chłodnicach) i luf karabinów maszynowych.

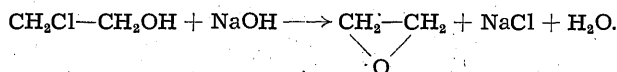
Używany jest również jako składnik cieczy do hydraulicznych urządzeń hamujących w działach artyleryjskich.

Dwuazotan glikolu używany jest, podobnie jak trójazotan gliceryny, jako materiał wybuchowy.

Tlenek etylenu otrzymuje się przepuszczając mieszaninę etylenu z powietrzem (nie więcej niż 6% etylenu) w temp. 375—400° nad katalizatorami zawierającymi drobno sproszkowane srebro



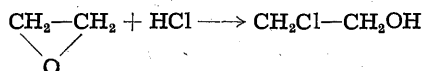
Powstaje on również łatwo podczas działania stężonych roztworów wodorotlenków alkalicznych na chlorohydrynę glikolu etylenowego



Tlenek etylenu jest cieczą; temp. wrz. 10,7°, gęstość 0,897. Z wodą miesza się we wszystkich stosunkach.

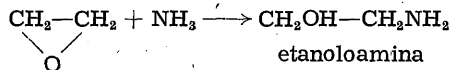
Ogrzewany do 400° tlenek etylenu przechodzi w swój izomer — aldehyd octowy. Ogrzewany z wodą tworzy glikol etylenowy, przy czym jako produkty przejściowe można otrzymać alkohole polietylenowe (str. 429).

Tlenek etylenu łatwo przyłącza chlorowcowodory, nawet w roztworze wodnym, tworząc chlorowcohydryny glikolu, np.



Dzięki temu tlenek etylenu, nie wykazujący żadnych widocznych własności zasadowych, może wytrącać słabe zasady z roztworów ich soli chlorowcowych. Wiążąc powstający kwas tlenek etylenu przesuwą równowagę reakcji hydrolizy.

Tlenek etylenu oraz jego homologi mogą przyłączać amoniak i aminy dając związki zaliczane do alkoholoamin

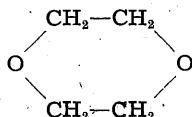


Glikol dwuetylenowy $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ma temp. topn. -10,1°, temp. wrz. 120°/7 mmHg.

Glikol trójetylenowy ma temp. topn. -9,4°, temp. wrz. 115,5—117°/0,1 mmHg.

Znane są również wyższe poliglikole, do glikolu siedmioetylenowego włącznie.

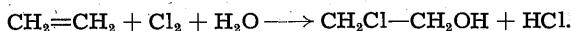
Eter dwuetylenowy, inaczej 1,4-dioksan,



ma postać ruchliwej cieczy o temp. wrz. $101,2^\circ$ i gęstości $d_4^{20} = 1,034$, a ochładzany krzepnie tworząc kryształy o temp. topn. $11,8^\circ$.

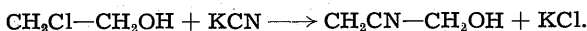
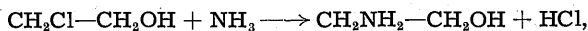
Eter dwuetylenowy produkowany jest w dużych ilościach i używany w technice jako rozpuszczalnik.

Chlorohydryna glikolu etylenowego $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$ (alkohol β -chloroetylowy) jest cieczą o temp. wrz. 128° , gęstości 1,202 (w 20°). Otrzymuje się ją zazwyczaj przez działanie na etylen kwasem podchlorynym lub chlorem w obecności wody

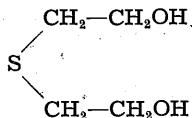


Równocześnie powstaje również chlorek etylenu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

W chlorohydrynie chlor jest bardzo ruchliwy. W reakcji podwójnej wymiany otrzymuje się rozmaite pochodne alkoholu etylowego, np.:

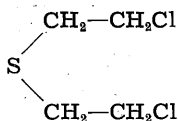


Przez reakcję chlorohydryny glikolu etylenowego z siarczkiem sodowym otrzymuje się **tiodwuglikol**



Tiodwuglikol jest cieczą o konsystencji syropu, prawie bez zapachu, mieszającą się z wodą w dowolnym stosunku; temp. wrz. $130^\circ/2$ mmHg, gęstość $d_4^{20} = 1,182$. W niektórych przypadkach może być używany jako środek zastępujący glicerynę.

Przez działanie trójchorku fosforu na tiodwuglikol otrzymuje się symetryczny **siarczek β -chloroetylowy**

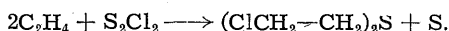


który jest cieczą nie mieszającą się z wodą; temp. wrz. 217° , temp. topn. 14° . Jest to substancja nadzwyczaj trująca (nawet w bardzo rozcieńczonych roztworach), powodująca silne zapalenie skóry i trudno gojące się rany. Wdychanie nieznacznej ilości jego par wywołuje groźne zapalenie

płuc. Substancja ta, nazwana *iperytem* lub gazem musztardowym, okazała się jedną z najgroźniejszych substancji trujących*.

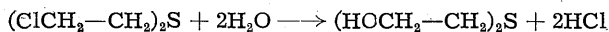
Prężność par siarczku β -chloroetylowego, chociaż w zwykłych temperaturach niewielka, jeżeli chodzi o wartość bezwzględną, jednak okazuje się wystarczająca do wywołania zapalenia dróg oddechowych i oczu. Zwykła maska przeciwgazowa dobrze chroni organy oddechowe i oczy przed działaniem tych par. Dla pełnej jednak ochrony przed parami, a tym bardziej przed zetknięciem skóry z substancją ciekłą, należy korzystać ze specjalnej odzieży ochronnej (tkaniny podgumowane przesycone pokostem).

Iperyty otrzymuje się również przez działanie chlorku siarki na etylen



Jako środki odkażające przeciwko iperytowi mogą służyć wapno chlorowane i chloraminy, które tworzą z iperytem produkty nietotne: sulfo-tlenek $(\text{ClCH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}$, sulfon $(\text{ClCH}_2-\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ i inne oraz częściowo chlorowane produkty o znacznie mniejszej toksyczności.

Hydroliza iperytu

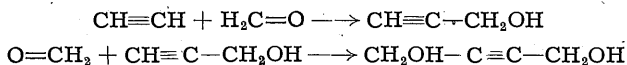


w zwykłych temperaturach zachodzi bardzo wolno.

Szybszą hydrolizę iperytu osiąga się przez gotowanie z wodą w obecności emulgatorów.

ALKOHOLE DWUWODOROTLENOWE NIENASYCONE

W reakcji między acetylenem i wodnym roztworem aldehydu mrówkowego (i octowego) w obecności acetylenków miedzi lub srebra, które działają tu jako katalizatory, powstają alkohole dwuwodorotlenowe zawierające wiązanie potrójne (patrz str. 419). Reakcja przebiega z przejściowym powstawaniem alkoholu propargilowego:



Powstający z aldehydu mrówkowego i acetylenu 2-butynodiol-1,4 jest bezbarwną substancją krystaliczną, łatwo rozpuszczalną w wodzie. Topi się w temp. 58° , wrze w temp. 238° (pod ciśnieniem atmosferycznym).

Przez niepełne uwodornienie tego diolu można otrzymać 2-butenodiol-1,4. Uwodornienie całkowite prowadzi do butanodiolu-1,4, z którego w Niemczech w okresie drugiej wojny światowej otrzymywano butadien do produkcji kauczuku syntetycznego.

* Siarczek β -chloroetylowy otrzymał po raz pierwszy w r. 1886 Zjelinski, pracujący wówczas w Niemczech w laboratorium W. Meyera. Ponieważ jego własności toksyczne nie były znane i zupełnie nieoczekiwane, pierwsze zaznajomienie się z tą substancją drogo kosztowało eksperymentatora, który został ciężko poparzony.

ALKOHOLE TRÓJWODOROTLENOWE (GLICERYNY)

Alkohole trójwodorotlenowe nazywa się zwykle glicerynami. Najprostszy z nich powinien zawierać trzy grupy wodorotlenowe przy tym samym atomie węgla. Związki takie są jednak jeszcze bardziej nietrwałe niż związki z dwiema grupami wodorotlenowymi przy jednym atomie węgla. Związki te, o wzorze ogólnym $R-C(OH)_3$ odszczepiają wodę i przechodzą w zwykłe kwasy karboksylowe $R-CO-OH$, skąd też noszą nazwę *ortokwasów*. Estry ortokwasów, czyli ortoestry (str. 293), podobnie jak acetale są substancjami trwałymi.

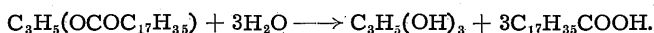
Gliceryna (propanotriol-1,2,3). Najważniejszym wśród alkoholi trójwodorotlenowych jest alkohol najprostszy, zwany po prostu gliceryną, o budowie $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$.

Gliceryna odkryta została przez Scheelego w 1779 r. Jej skład chemiczny ustalił Pelouse w 1836 r., a bogaty materiał wyjaśniający jej budowę dały prace Berthelota (1854) i Wurtza (1855—1857).

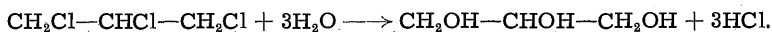
W stanie wolnym gliceryna występuje w niewielkich ilościach we krwi zwierząt.

Jak już wspomniano (str. 281), naturalne tłuszcze i oleje składają się z estrów gliceryny i wyższych kwasów nasyconych i nienasyconych, z których najważniejszymi są: kwas palmitynowy $C_{15}H_{31}COOH$, stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$ i oleinowy $C_{17}H_{33}COOH$.

Zmydlanie tłuszczów prowadzi się zwykle pod wpływem różnych katalizatorów (kwasów, zasad, enzymów). Tłuszcze rozkładają się przy tym na glicerynę i kwasy tłuszczowe, np.

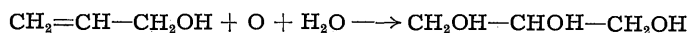


Pełnej syntezy gliceryny dokonał Friedel (1873) w sposób następujący. Na skutek redukcji acetonu, otrzymywanego przez destylację octanu wapniowego, powstaje alkohol izopropylowy $CH_3-CHOH-CH_3$. Przez oderwanie od niego wody otrzymuje się propylen $CH_3-CH=CH_2$, który z chlorem tworzy chlorek propylenu $CH_3-CHCl-CH_2Cl$. Działając chlorem na chlorek propylenu otrzymuje się trójchloropropan (trójchlorohydrynę* gliceryny) $CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$. Przez ogrzewanie trójchloropropanu z wodą tworzy się gliceryna



* W klasycznej literaturze chemicznej produkty podstawienia grup wodorotlenowych przez atomy chlorowca pod wpływem kwasów chlorowcowodorowych nazywano często *chlorowcohydrynami alkoholi*. W ten sposób od gliceryny np. wyprowadzono jednochlorohydrynę, dwuchlorohydrynę i trójchlorohydrynę. Nazwy te stosuje się niekiedy i obecnie.

Glicerynę można otrzymać również przez łagodne utlenienie alkoholu allilowego nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym (Wagner)

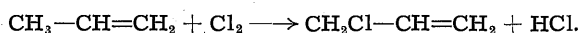


Gliceryna powstaje w niewielkich ilościach w czasie fermentacji alkoholowej. Stosując specjalne warunki można ją również otrzymywać na skalę przemysłową przez fermentację (str. 207).

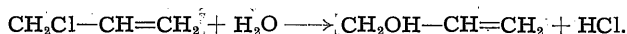
W obecnych czasach uruchomiono produkcję przemysłową gliceryny syntetycznej bez użycia surowców spożywczych. W USA np. materiałem wyjściowym jest propylen pochodzący z gazów krakowych ropy naftowej, a w Niemczech wykorzystuje się propylen otrzymywany z syntetycznego propanolu (str. 341).

Otrzymywanie gliceryny z propylenu zachodzi poprzez następujące stadia:

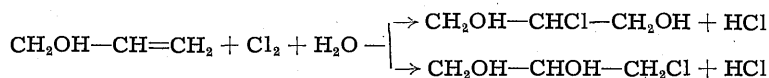
1. Chlorowanie propylenu w temp. 500°



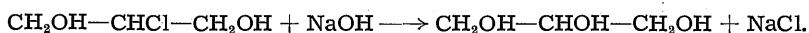
2. Hydroliza chlorku allilu na alkohol allilowy



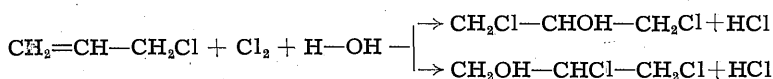
3. Przyłączenie kwasu podchlorawego



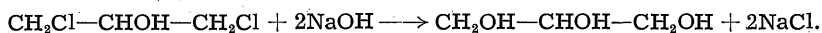
4. Hydroliza chlorohydrin gliceryny



Możliwa jest również inna, krótsza metoda, polegająca na przyłączeniu kwasu podchlorawego do chlorku allilu



i następnej hydrolizie chlorohydrin gliceryny



Gliceryna jest bezbarwną cieczą o konsystencji syropu i słodkim smaku. Miesza się z wodą i alkoholem, jest nierozpuszczalna w eterze i chloroformie. Można ją otrzymać w postaci kryształów o temp. topn. 17°. Otrzymanie gliceryny w postaci krystalicznej jest jednak bardzo trudne na skutek dużej skłonności do przechłodzenia i powolnego tempa krystalizacji. Gliceryna wrze z częściowym rozkładem w temp. 290°; gęstość $d_4^{20} = 1,260$. Ma ona zdolność rozpuszczania wielu związków organicznych oraz nieorganicznych (wiele soli, np. gips.)

Własności chemiczne gliceryny wynikają z obecności w jej cząsteczce trzech grup wodorotlenowych, dzięki czemu może ona dawać trzy szeregi pochodnych. Jedno- i dwupodstawione pochodne mogą istnieć w postaci dwóch izomerów strukturalnych. Jednopodstawione pochodne gliceryny typu $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ oraz pochodne dwupodstawione $\text{CH}_2\text{X}-\text{CHX}-\text{CH}_2\text{OH}$ zawierają asymetryczny atom węgla i dlatego mogą występować w postaci izomerów optycznych.

Gliceryna daje trzy szeregi pochodnych metalicznych — *glicerynianów*. Pochodne te mogą powstawać nawet przez działanie tlenków metali ciężkich na glicerynę, np. Cu_2O . Świadczy to o tym, że gliceryna ma znacznie silniejsze własności kwasowe niż alkohole jednowodorotlenowe.

Przez działanie kwasów chlorowcowodorowych lub chlorowcowych związków fosforu można otrzymać szereg chlorowcohdyryn gliceryny, np.: jednochlorohydryny:



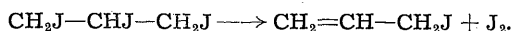
dwuchlorohydryny:



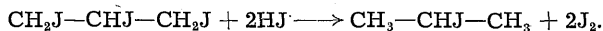
i trójchlorohydrynę



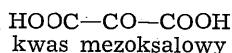
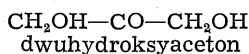
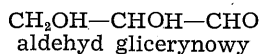
Na skutek działania jodem i fosforem na glicerynę bezwodną powstaje jodek allilu (str. 393). Tworzy się on prawdopodobnie przez rozkład nietrwałej trójjodohydryny powstającej w czasie reakcji



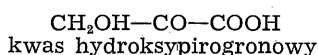
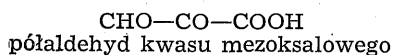
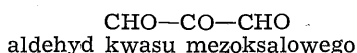
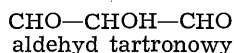
Działanie jodu i fosforu na glicerynę uwodnioną daje jodek izopropylu, który powstaje przypuszczalnie przez niezupełną redukcję trójjodohydryny jodowodorem



Przez utlenienie gliceryny otrzymano następujące substancje:

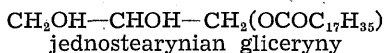


Oprócz tego można przypuszczać, że powstają jeszcze następujące produkty:

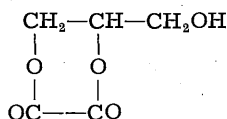


W reakcji z kwasami, chlorkami lub bezwodnikami kwasowymi gliceryna daje trzy szeregi estrów.

Nazwy estrów gliceryny i jednokarboksylowych kwasów organicznych tworzy się od nazw odnośnych kwasów. Estry kwasu palmitynowego nazywają się *palmitynianami*, kwasu stearynowego — *stearynianami*, oleinowego — *oleinianami* itd. Poszczególne szeregi estrów oznacza się przez dodanie przedrostka *jedno-*, *dwu-* i *trój-*, np.

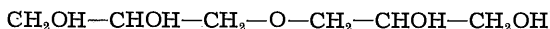


Pod wpływem działania kwasu szczawiowego $\text{HOOC}-\text{COOH}$ na glicerynę może powstać w zależności od warunków kwas mrówkowy lub alkohol allilowy. Podczas ogrzewania bezwodnego kwasu szczawiowego z nadmiarem gliceryny do temp. 150° powstaje ester

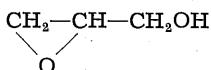


który przy dalszym ogrzewaniu rozkłada się na dwutlenek węgla (2CO_2) i alkohol allilowy $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Gliceryna z uwodnionym kwasem szczawiowym ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) daje jednopodstawiony kwaśny ester kwasu szczawiowego $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{OC}-\text{COOH}$, który podczas ogrzewania traci dwutlenek węgla i przechodzi w ester kwasu mrówkowego (jednomrówczan gliceryny $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{OCH}$). Pod wpływem nadmiaru kwasu szczawiowego powstaje na skutek hydrolizy kwas mrówkowy, który przy ogrzewaniu oddestylowuje, a gliceryna i kwas szczawiowy reagują dalej od nowa itd. W ten sposób przy użyciu niewielkiej ilości gliceryny można przekształcić w kwas mrówkowy nieograniczone ilości kwasu szczawiowego.

Pod wpływem środków odciągających wodę (KHSO_4 , H_3BO_3 , bezwodny MgSO_4) z gliceryny powstaje akroleina (str. 401). Stosując słabsze środki odciągające wodę można otrzymać *alkohole poliglicerynowe*, np.



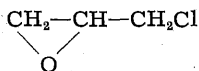
Wśród pochodnych gliceryny o budowie eterowej najciekawsze są związki typu



glicyd, czyli 2,3-epoksypropanol-1

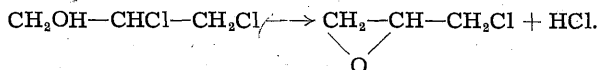
Glicyd jest bezbarwną cieczą, o słabym zapachu, mieszającą się z wodą, alkoholem i eterem; temp. wrz. 180° . Można go otrzymać w podobny sposób jak tlenek etylenu, przez działanie ługu potasowego na chlorohydrynę gliceryny.

Analogiczną chlorowcopochodną



epichlorohydryna

można otrzymać działając ługiem potasowym na dwuchlorohydrynę, np.



Epichlorohydryna jest cieczą nierozpuszczalną w wodzie, o temp. wrz. 118° .

Gliceryna znajduje szerokie zastosowanie praktyczne. Używana jest do słodzenia likierów i innych napojów oraz jako środek chroniący substancje przed wysychaniem (na właściwości tej oparte jest zastosowanie gliceryny w przemyśle włókienniczym do apretury i wykańczania tkanin). Z kleju i gliceryny sporządza się masę do walców drukarskich. Gliceryna stosowana jest w dużych ilościach jako środek do zmiękczenia skór, do wyrobu mydeł toaletowych oraz do innych środków kosmetycznych. Znaczne ilości gliceryny używane są do wyrobu nitrogliceryny.

Nitrogliceryną nazywa się, niesłusznie, pełny ester gliceryny i kwasu azotowego (trójazotan gliceryny)



Nitrogliceryna jest ciężką (gęstość 1,601 w temp. 15°), oleistą cieczą, nierozpuszczalną w wodzie, łatwo rozpuszczalną w alkoholu i mieszającą się z eterem, chloroformem i benzenem. Ochładzana krzepnie na masę krystaliczną (dwie odmiany polimorficzne: nietrwała o temp. topn. $2,2^{\circ}$ i trwała o temp. topn. $12,2^{\circ}$). Pary nitrogliceryny są dość trujące.

Najważniejszą własnością nitrogliceryny jest jej wielka wybuchowość, szczególnie w stanie stałym wybuchu ona z wyjątkową siłą, czasami od zwykłego dotknięcia. Roztwory nitrogliceryny nie wybuchają.

Ciekła nitrogliceryna nie jest używana do prac minerskich na skutek zbyt łatwej wybuchowości. Stosunkowo bezpieczna w użyciu jest mieszanina złożona z 75% nitrogliceryny i 25% ziemi okrzemkowej, zwana *dynamitem*. Rozkład dynamitu ma charakter wybuchu trwającego bardzo krótki okres czasu, dlatego nie może on być wykorzystany do strzelania z broni palnej, lecz używany jest jedynie do prac minerskich.

Ponieważ trójazotan gliceryny w stanie stałym jest bardzo wrażliwy na bodźce mechaniczne, obniża się temperaturę krzepnięcia dynamitów stosując różne domieszki, jak np. dwuazotan glikolu, który miesza się z nitrogliceryną.

Nitrogliceryna zmieszana z nitrocelulozą tworzy galaretowatą masę (żelatyna wybuchowa), która spala się stosunkowo wolno i używana jest do wyrobu prochów bezdymnych.

TLUSZCZE

Naturalne tłuszcze zwierzęce i oleje roślinne składają się głównie z glicerydów (estry gliceryny i różnych kwasów organicznych).

Wszystkie tłuszcze (w odróżnieniu od wosków) zawierają zawsze glicerynę jako jeden ze stale występujących składników, gdy tymczasem wchodzące w ich skład kwasy tłuszczowe mogą być bardzo różnorodne. W skład poszczególnych tłuszczów wchodzi kwasy tłuszczowe nasycone, o zawartości atomów węgla od C_4 do C_{24} , kwasy nienasycone z jednym wiązaniem podwójnym lub potrójnym (patrz kwas taryrynowy str. 416). W skład olejów schnących i tranów wchodzi również kwasy o kilku wiązaniach podwójnych.

Pośród kwasów nasyconych, poza najważniejszymi kwasami — palmitynowym $C_{16}H_{31}COOH$ i stearynowym $C_{17}H_{35}COOH$ — w tłuszczach i olejach spotyka się często kwasy: laurynowy $C_{11}H_{23}COOH$ (szczególnie w oleju laurowym), mirystynowy $C_{13}H_{27}COOH$ (w oleju muszkatowym) i behenowy $C_{21}H_{43}COOH$ (w oleju rzepakowym i w oleju arachidowym). Z kwasów o wiązaniu podwójnym, oprócz kwasu oleinowego $C_{17}H_{33}COOH$, występują również kwasy: gadoleinowy $C_{19}H_{37}COOH$, heksadecenokarboksylowy $C_{15}H_{29}COOH$ i erukowy $C_{22}H_{41}COOH$. W oleju rycynowym występuje hydroksykwas nienasycony — kwas rycynolowy $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ — i nasycony kwas — dwuhydroksystearynowy $C_{17}H_{33}(OH)_2COOH$. W niektórych tłuszczach znaleziono również nienasycone kwasy cykliczne. Ciekawe, że tłuszcze zawierają przeważnie wyższe kwasy tłuszczowe z parzystą liczbą atomów węgla w cząsteczce. Kwasy o nieparzystej liczbie atomów węgla występują w tłuszczach tylko w nieznacznych ilościach i w rzadkich przypadkach.

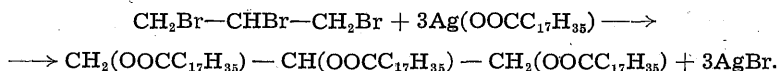
W tłuszczach naturalnych większą część glicerydów stanowią pełne estry gliceryny (trójpalmityniany, trójstearyniane, trójoleiniane itd.). Jednak w oleju rzepakowym znaleziono np. dwugliceryd kwasu erukowego $C_3H_5(OH)(OCC_{21}H_{41})_2$. Głównym składnikiem tłuszczów są widocznie *proste trójglicerydy*, wyodrębniono jednak z niektórych tłuszczów *estry mieszane* w stanie czystym, jak np. oleodwustearynian $C_3H_5(OCC_{17}H_{33})(COCC_{17}H_{35})_2$.

Obecność glicerydów mieszanych tłumaczy aktywność optyczną niektórych tłuszczów naturalnych. Tylko takie pełne glicerydy mogą istnieć w odmianach optycznie czynnych, w skład których wchodzi co najmniej dwie różne reszty kwasowe, jak np:



Wiele glicerydów charakteryzuje się dwiema temperaturami topnienia, tj. topią się one w określonej temperaturze, a w miarę dalszego ogrzewania zestalają się, a następnie ulegają powtórnemu stopieniu. Trójpalmitynian topi się w temp. 45° i 65°, trójstearynian w temp. 55° i 72°.

Pierwszy otrzymał tłuszcze syntetycznie Berthelot (1854), przez ogrzewanie gliceryny z kwasami tłuszczowymi. Później otrzymał je Wurtz (1859), ogrzewając trójbromohydrynę gliceryny z solami srebrnymi (mydłami) kwasów tłuszczowych



W analogiczny sposób z jedno- i dwuchlorowcohydryn otrzymano jedno- i dwuglicerydy.

Przez hydrolizę tłuszczów powstaje gliceryna i kwasy organiczne. W praktyce tłuszcze hydrolizuje się albo przegrzaną parą wodną, albo przez ogrzewanie w obecności kwasu siarkowego lub zasad (wodorotlenków alkalicznych lub wapna gaszonego). W tym przypadku nie otrzymuje się wolnych kwasów, lecz ich sole (mydła). Doskonałymi katalizatorami hydrolizy tłuszczów są kwasy sulfonowe otrzymywane przez sulfonowanie mieszaniny nienasyconych kwasów tłuszczowych z węglowodorami aromatycznymi (tzw. odczynnik Twichella), a także przy oczyszczaniu ropy naftowej stężonym kwasem siarkowym (kontakt Pietrowa). Działanie tych środków oparte jest na emulgowaniu tłuszczów, dzięki czemu powstaje duża powierzchnia zetknięcia z hydrolizującym roztworem wodnym. W nasionach rącznika znajduje się specjalny enzym *rycynaza*, który wykazuje zdolność znacznego przyspieszania katalitycznego hydrolizy tłuszczów (estrów w ogóle). Użycie rycynazy do hydrolizy tłuszczów znalazło również zastosowanie w skali przemysłowej

Hydroliza tłuszczów nie zachodzi od razu, lecz stopniowo, tak że zmydlanie np. trójstearynianu prowadzi początkowo do dwustearynianu, następnie do jednostearynianu, a w końcu otrzymuje się glicerynę i kwas stearynowy.

Klasyczne badania nad przebiegiem hydrolizy tłuszczów przeprowadzał Chevreul* (1811—1823).

W procesie trawienia w przewodzie pokarmowym organizmów zwierzęcych tłuszcze ulegają hydrolizie pod wpływem enzymu trzustki, powstaje wtedy gliceryna i kwasy. W organizmie zwierzęcym zachodzi powtórna synteza tych substancji na tłuszcze.

* Michel Chevreul (1786—1889), chemik francuski, który wślawił się swoimi pracami nad rozszczepianiem tłuszczów naturalnych i wydzielaniem z nich kwasów tłuszczowych. Dożył sędziwej starości — zmarł w wieku 103 lat.

Tablica 21

Trójglicerydy

Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura topnienia °C	Temperatura wrzenia °C	Gęstość
Trójmaślan	$C_3H_5(OOCC_3H_7)_3$	ciecz	195 — 196 (18 mmHg)	1,032 (d_4^{20})
Trójlaurylian	$C_3H_5(OOCC_{11}H_{23})_3$	45	260 — 275*	0,894 (d_4^{60})
Trójmirystynian	$C_3H_5(OOCC_{13}H_{27})_3$	56	240 — 300*	0,885 (d_4^{60})
Trójpalmitynian	$C_3H_5(OOCC_{15}H_{31})_3$	65	—	0,866 (d_4^{60})
Trójstearynian	$C_3H_5(OOCC_{17}H_{35})_3$	72	—	0,862 (d_4^{60})
Trójoleinian	$C_3H_5(OOCC_{17}H_{33})_3$	—4	—	0,915 (w 18°)
Trójrukonian	$C_3H_5(OOCC_{21}H_{41})_3$	31	—	—

* Pod próżnią promieni katodowych.

Wiele tłuszczów naturalnych przy dłuższym przechowywaniu nabiera pod wpływem powietrza i światła nieprzyjemnego smaku i zapachu — tłuszcze te „jęłczeją”. Z nienasyconych kwasów powstają przy tym ketony oraz lotne kwasy (kwas masłowy) i ich aldehydy.

Oprócz zastosowania do celów spożywczych, znaczne ilości tłuszczów używane są w przemyśle mydlarskim, w medycynie oraz do wyrobu środków kosmetycznych. Tak zwane oleje schnące, zawierające glicerydy kwasów nienasyconych o dwóch lub trzech podwójnych wiązaniach (str. 416), służą do wyrobu pokostu i farb olejnych. W celu otrzymania pokostu do olejów dodaje się tzw. sykatyw, tj. substancji, które katalitycznie przyspieszają utlenianie tłuszczów nienasyconych. Są to zazwyczaj związki ołowiu (glejta, minia) lub manganu (piroluzyt i in.).

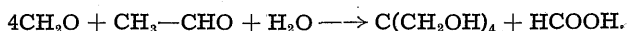
Na skutek niedoboru tłuszczów stałych do produkcji mydła, dużego znaczenia przemysłowego nabrała przeróbka olejów ciekłych i tranów na tłuszcze stałe, znane pod różnymi nazwami. Przeróbka ta polega na przyłączaniu wodoru do podwójnych wiązań (*uwodornienie tłuszczów*) pod wpływem takich katalizatorów, jak np. nikiel metaliczny lub tlenek niklu. Oleiniany i inne tłuszcze nienasycone przechodzą przy tym w nasycone stearyniany o konsystencji stałej. Katalityczny sposób uwodorniania tłuszczów opracował po raz pierwszy (1906 r.) i przeprowadził w skali przemysłowej (1909 r.) uczone rosyjski F o k i n.

Tłuszcze naturalne często zawierają domieszki wyższych alkoholi. W tłuszczach prawie zawsze występują cykliczne alkohole nienasycone $C_{27}H_{45}OH$, zwane *cholesterolami* i *fitosterolami*. Czasami spotyka się również domieszki złożone z węglowodorów nasyconych i nienasyconych. Niektóre tłuszcze zawierają *lecytyny* (str. 668),

ALKOHOLE WIELOWODOROTLENOWE

Najprostszym alkoholem czterowodorotlenowym jest *erytryt*, o wzorze $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Dzięki obecności w cząsteczce 2 asymetrycznych atomów węgla może on istnieć w kilku izomerycznych postaciach przestrzennych (podobnie jak w przypadku kwasu winowego istnieją dwa antypody optyczne, jeden związek racemiczny i jeden związek optycznie nieczynny). Jeden z optycznie nieczynnych erytrytów spotyka się w różnych wodorostach, np. w *Rocella tinctoria*. Przez utlenienie tego erytrytu powstaje kwas mezowinowy (str. 516).

Pentaerytryt $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, mający postać rozpuszczalnych w wodzie pryzmatów, o temp. topn. 253° powstaje przez kondensację aldehydu octowego z aldehydem mrówkowym pod wpływem ługu potasowego, według następującego równania



Czteroazotan pentaerytrytu $\text{C}(\text{CH}_2-\text{ONO}_2)_4$ jest bardzo silnym materiałem wybuchowym (*pentryt*).

Alkohole wielowodorotlenowe, w których każdy atom węgla połączony jest z jedną grupą wodorotlenową, mają nazwy ogólne, wskazujące na ilość atomów węgla w cząsteczce i kończące się na *-yt*. Erytryty nazywają się więc *tetrytami*; arabit i ksylit zalicza się do *pentytów*, a dulcyt, sorbit i mannit — do *heksytów*.

Takie alkohole pięcio- i sześciowodorotlenowe są związane genetycznie z najprostszymi cukrami, czyli monosacharydami, ponieważ można je otrzymać przez redukcję monosacharydów, same zaś dają monosacharydy przez łagodne utlenienie. Ponieważ alkohole te mają po kilka asymetrycznych atomów węgla, to możliwa jest tu izomeria przestrzenna, o której będzie mowa przy omawianiu monosacharydów (str. 545 i nast.).

Z alkoholi pięciowodorotlenowych najłatwiej otrzymuje się dwa stereoizomery: *arabit* i *ksylit* $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$, o prostej budowie łańcucha $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Otrzymuje się je przez redukcję monosacharydów o składzie $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ — *arabinozy* i *ksylozy*.

Sześciowodorotlenowe alkohole o łańcuchu normalnym, będące izomerami przestrzennymi $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, a mianowicie: *dulcyt*, *sorbit* i *mannit* można otrzymać przez redukcję monosacharydów o składzie $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Sorbit powstaje z glikozy, dulcyt z galaktozy, a mannit z mannozy. Przez redukcję fruktozy otrzymuje się mieszaninę mannitu i sorbitu.

Redukcję glikozy do sorbitu prowadzi się obecnie na skalę techniczną jako jeden z etapów syntezy witaminy C (str. 584).

Mannit spotyka się również i w przyrodzie. Otrzymuje się go zwykle (przez ekstrakcję alkoholem) z „manny”, tj. z wyschniętego soku

jesionu *Fraxinus ornaus*, rosnącego na Sycylii i na Zakaukaziu. Mannit jest substancją krystaliczną o temp. topn. 166° . Można go otrzymać w postaci bardzo dużych, pryzmatycznych kryształów.

Alkohole wielowodorotlenowe są substancjami krystalicznymi, łatwo rozpuszczalnymi w wodzie i alkoholu, a nierozpuszczalnymi w eterze; mają smak słodki i są substancjami odżywczymi.

Reakcje alkoholi wielowodorotlenowych wynikają z obecności wielu grup alkoholowych i mogą prowadzić do powstawania dużej ilości rozmaitych produktów. Najważniejsze są reakcje następujące:

1. Redukcja kwasem jodowodorowym prowadząca do otrzymywania drugorzędowych jodków alkilowych o normalnym łańcuchu węglowym. Tak więc hekсыты np. dają drugorzędowy jodek hekсылu $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CHJ}-\text{CH}_3$. Jest to dowodem, że hekсыты mają normalny łańcuch węglowy.

2. Działanie chlorków lub bezwodników kwasowych, prowadzące do powstawania pełnych estrów. Na przykład z mannytu i bezwodnika octowego otrzymuje się ester $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OOCCH}_3)_6$. Reakcja ta służy do oznaczania liczby grup wodorotlenowych w cząsteczce alkoholu.

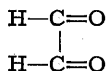
3. Utlenianie prowadzące do powstawania monosacharydów i produktów ich dalszego utlenienia (patrz str. 559 i 563).

POLIALDEHYDY I POLIKETONY

W zależności od liczby grup karbonylowych, polialdehydy i poliketony nazywa się dwualdehydami, dwuketonami, trójketonami itd.

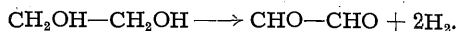
Dwualdehydy

Najprostszym przedstawicielem dwualdehydów jest związek zwany glioksałem o wzorze



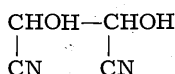
Glioksal. Glioksal otrzymuje się zwykle przez łagodne utlenienie alkoholu etylowego lub aldehydu octowego (paraldehydu) kwasem azotowym. Powstaje wtedy polimer gliksalu, łatwo rozpuszczalny w wodzie i dający w roztworze wodnym wiele reakcji gliksalu jednocząsteczkowego. Przez odparowanie roztworu otrzymuje się polimer w postaci bezbarwnej masy bezpostaciowej.

W skali przemysłowej gliksal otrzymuje się za pomocą katalitycznego odwodornienia glikolu etylenowego



Gliksal jest jednym z najprostszych przedstawicieli barwnych substancji organicznych. W czasie destylacji spolimeryzowanego gliksalu z bezwodnikiem fosforowym wydziela się monomer $\text{CHO}-\text{CHO}$ w postaci par o jaskrawej szmaragdowozielonej barwie i ostrym zapachu, podobnym do zapachu formaliny. Przez silne ochłodzenie par otrzymuje się piękne żółte kryształy, które dalej ochładzane stają się bezbarwne. Kryształy te topią się w temp. 15° dając żółtą ciecz wrzącą w temp. 51° . Ciekły gliksal jest zupełnie nietrwały. W obecności znikomych nawet śladów wilgoci przekształca się w stały polimer i jedynie w tej postaci znany był w ciągu długiego okresu czasu.

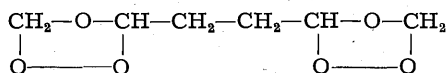
Jako dwualdehyd, gliksal tworzy związek z dwiema cząsteczkami kwaśnego siarczynu sodowego, a z hydroksyloaminą daje dwuoksym $\text{HON}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NOH}$; zwany *gliksysem*. Gliksal daje wszystkie reakcje jakościowe aldehydów (zabarwienie z kwasem fuksynosiarkawym, tworzenie lustra srebrowego i in.), przyłącza dwie cząsteczki cyjanowodoru



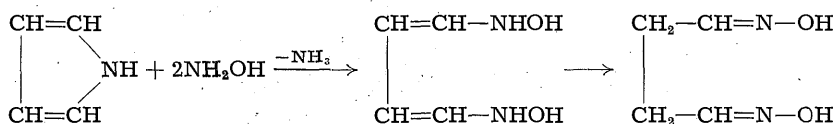
Przez utlenianie gliksalu można otrzymać dwa kwasy: kwas gliksalowy $\text{CHO}-\text{COOH}$ i kwas szczawiowy $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Pod wpływem roztworów wodorotlenku potasowego gliksal przechodzi w kwas gliksalowy. Reakcja polega na tym, że jedna grupa aldehydowa utlenia się, a druga ulega redukcji



Aldehyd bursztynowy $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ otrzymano przez działanie ozonu na dwualil $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Jako produkt przejściowy powstaje dwuozonok



Dwuoksym aldehydu bursztynowego powstaje z pirolu przez działanie hydroksyloaminą



Aldehyd bursztynowy jest bezbarwną cieczą, o ostrym zapachu; temp. wrz. $56,6^\circ/8,5 \text{ mmHg}$.

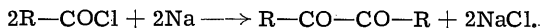
Dwuketony

Sposoby powstawania i reakcje dwuketonów są różne w zależności od wzajemnego położenia grup karbonylowych. Dwuketony, w których grupy karbonylowe znajdują się obok siebie ($R-\overset{1}{\text{CO}}-\overset{2}{\text{CO}}-R$), nazywają się α -dwuketonami lub 1,2-dwuketonami. Dwuketony $R-\overset{1}{\text{CO}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CO}}-R$ nazywają się β -dwuketonami lub 1,3-dwuketonami. γ -Dwuketonami nazywają się związki o wzorze $R-\overset{1}{\text{CO}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CO}}-R$ itd.

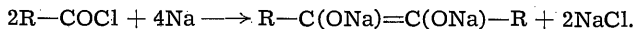
α -Dwuketony (1,2-dwuketony)

α -Dwuketony można rozpatrywać jako związki powstałe przez połączenie dwóch rodników kwasowych (acyłów), od których wyprowadza się ich nazwy ogólne. Na przykład dwuketon $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ nazywany jest *dwuacetylem*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ *acetylopropionylem*, dwuketon $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ *dwupropionylem*. Według nomenklatury genewskiej nazwy wszystkich dwuketonów tworzy się przez dodanie końcówki *-dion* do nazwy węglowodoru. Miejsca grup karbonylowych w łańcuchu węglowym oznacza się liczbami. Na przykład, dwuketon $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ nazywa się *heksano-dionem-3,4*.

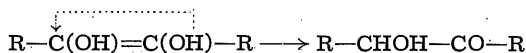
Można przypuszczać, że α -dwuketony powinny powstawać przez działanie metali na chlorki kwasowe, np.



W rzeczywistości reakcja ta prowadzi do powstawania izomerów α -dwuketonów, a mianowicie do pochodnych sodowych glikoli nienasyconych

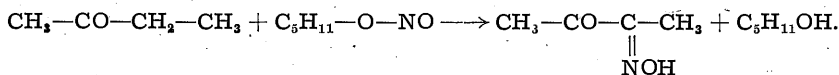


Glikole takie nie istnieją w stanie wolnym i ulegają izomeryzacji do alkoholo-ketonów

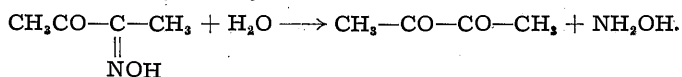


α -Dwuketony otrzymuje się z najprostszych ketonów w następujący sposób.

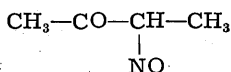
Na skutek działania azotynem amylu na ketony powstają jednooksy-my dwuketonów, zwane izonitrozoketonami, np.



Przez gotowanie izonitrozoketonów z rozcieńczonym kwasem siarkowym powstaje dwuketon i hydroksyloamina

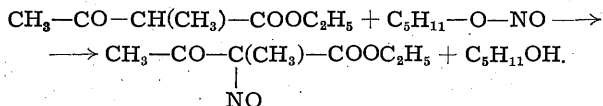


Prawdopodobnie początkowo powstaje związek nitrozowy o budowie



który nie jest zdolny do dłuższego istnienia i przekształca się (zjawisko tautomerii) w związek izonitrozowy.

Do reakcji bierze się zwykle nie ketony, lecz ester acetylooctowy i jego homologi, np.



Podczas hydrolizy powyższy związek nitrozowy rozpada się na izonitrozoketon, alkohol etylowy i dwutlenek węgla.

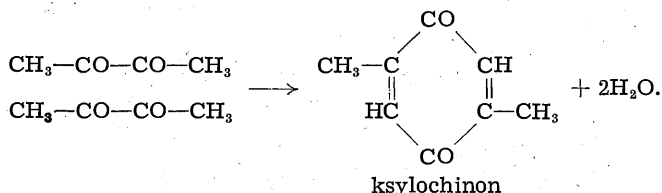
W przypadku acetonu lub estru acetylooctowego w wyniku opisanych reakcji powstaje izonitrozoaceton $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{NOH}$, który jest jednooksymem aldehydoketonu $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHO}$.

Występowanie w α -dwuketonach oraz w gliksalu $\text{CHO}-\text{CHO}$ i aldehydoketonie $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHO}$ dwóch grup karbonylowych w bezpośrednim sąsiedztwie ($-\text{CO}-\text{CO}-$) jest przyczyną tego, że związki te są barwne (o przyczynach zabarwienia związków organicznych patrz t. II).

Dwuacetyl $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ jest żółtą, wonną cieczą, rozpuszczalną w wodzie; gęstość 0,973 w 20° ; temp. wrz. 88° . Pary dwuacetylu przypominają barwą chlor.

Dwuacetyl podobnie jak i inne 1,2-dwuketony daje wszystkie reakcje najprostszych ketonów. W reakcjach tych może brać udział jedna lub dwie grupy karbonylowe.

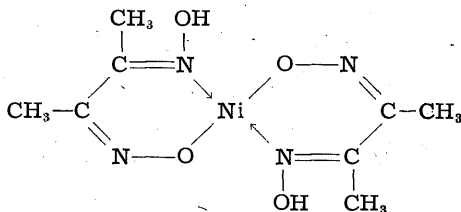
Dwuacetyl łatwo ulega kondensacji. Reakcją charakterystyczną dla dwuacetylu jest kondensacja pod wpływem alkaliów, która daje związek o budowie cyklicznej, zaliczający się do grupy chinonów



Jak się okazało, zapach świeżego i topionego masła pochodzi od dwuacetylu, który z tego względu używany jest do poprawiania smaku uwodornionych tłuszczów (margaryna) i syntetycznych substancji tłuszczowych.

Dwuoksym dwuacetylu $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{NOH})-\text{C}(=\text{NOH})-\text{CH}_3$, zwany **dwumetylogliksymem**, otrzymuje się przez działanie hydroksyloaminy na dwuacetyl lub jego jednooksym. Dwumetylogliksym jest substancją krystaliczną.

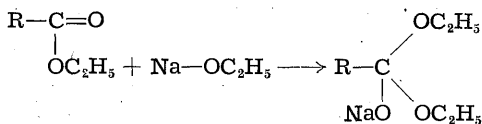
Dwumetyloglioksym daje z solami niklu jasnoczerwony osad krystaliczny. Reakcja ta stosowana jest do jakościowego i ilościowego oznaczania niklu w obecności soli kobaltu (reakcja Czugajewa). Osadowi przypisuje się budowę soli wewnętrznej kompleksowej (str. 449)



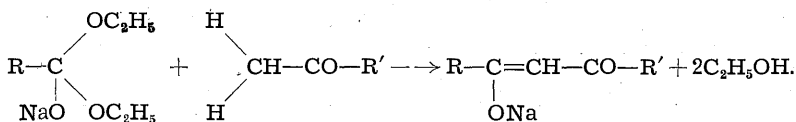
β -D w u k e t o n y (1,3-d w u k e t o n y)

Najpospolitszym sposobem otrzymywania β -dwuketonów jest reakcja Claisena, polegająca na kondensacji estrów kwasów jednokarboksylowych z ketonami pod wpływem alkoholu sodowego (a także sodu metalicznego lub amidku sodowego NaNH_2).

Alkohol sodowy daje z estrami pochodne ortokwasów

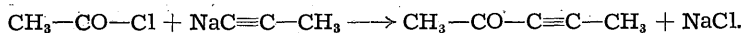


Związki te ulegają kondensacji z ketonami zawierającymi grupę metylową, wydzielając dwie cząsteczki alkoholu

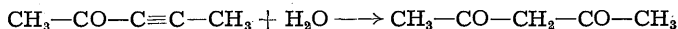


Przez działanie rozcieńzonego kwasu siarkowego na produkt kondensacji sól zostaje podstawiony przez wodór, wskutek czego powinien powstać związek $\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}'$, zawierający grupę wodorotlenową przy podwójnym wiązaniu. Jednak, jak już wspomniano (str. 396), najprostsze związki tego typu są nietrwałe; łatwo ulegają izomeryzacji dając odpowiednie aldehydy nienasycone lub ketony. W tym przypadku izomeryzacja prowadzi do powstania β -dwuketonu $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}'$.

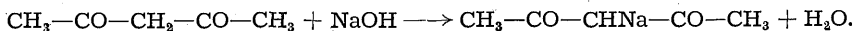
Oprócz tego 1,3-dwuketony można otrzymywać z ketonów szeregu acetylenowego, powstających w reakcjach chlorków kwasowych z pochodnymi sodowymi węglowodorów szeregu acetylenowego, np.



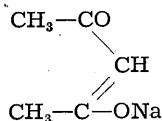
Podczas działania rozcieńzonego kwasu siarkowego ketony te przyłączają wodę i przechodzą w β -dwuketony



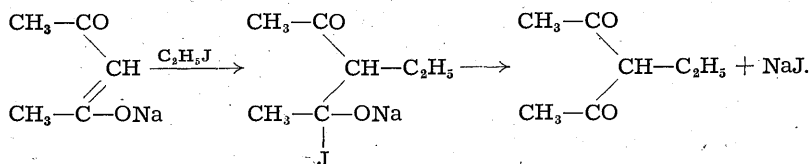
Najbardziej charakterystyczną z właściwości β -dwuketonów jest zdolność atomów wodoru — związanych z atomem węgla znajdującym się między grupami karbonyłowymi — do podstawiania przez metale. Podstawienie takie zachodzić może przez rozpuszczenie β -dwuketonów w roztworach wodorotlenków alkalicznych



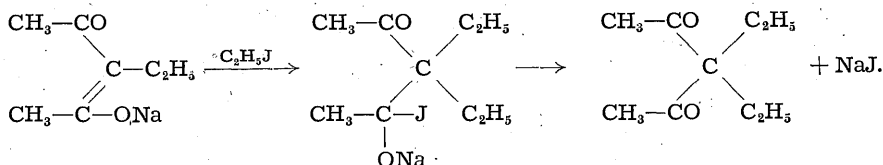
Obecnie można uważać za udowodnione, że pochodne sodowe acetyloacetonu mają budowę enolanów, np.



Alkilowanie tych związków przebiega według następującego schematu:

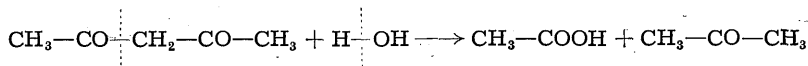


Do otrzymanego homologu ketonu wyjściowego można dalej wprowadzać sód i wówczas możliwa jest reakcja z drugą cząsteczką chlorowcoalkanu



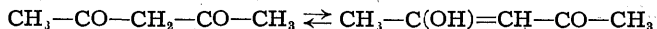
Tego rodzaju dwuketon nie może reagować z sodem.

Acetyloaceton $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ otrzymuje się przez kondensację estru acetylooctowego z acetonem. Jest to wonna ciecz rozpuszczalna w wodzie, o temp. wrz. 137° i gęstości 0,979 (w 15°). Przy gotowaniu z wodą acetyloaceton rozkłada się na kwas octowy i aceton, według równania



Późniejsze badania wykazały, że substancja ciekła, zwana zwykle po prostu acetyloacetonem, w rzeczywistości jest mieszaniną właściwego

acetyloacetonu i jego izomeru alkoholoketonu nienasyconego (enolu). Obie te substancje mogą przechodzić jedna w drugą, zgodnie z równaniem reakcji odwracalnej

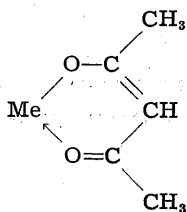


Jest to zjawisko ogólne dla β -dwuketonów, które związane są z alkoholoketonami nienasyconymi zależnością tautomeryczną (tautomeria keto-enolowa, patrz str. 531).

Od enolowej odmiany acetyloacetonu $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$ wyprowadza się ciekawy szereg związków z metalami — acetyloacetonianów żelaza, miedzi, glinu, berylu, chromu, kobaltu i in. Związki te łatwo powstają przez zmieszanie z acetyloacetonem świeżo strąconych wodorotlenków tych metali, zawieszonych w wodzie. Początkowo osady wodorotlenków przechodzą zwykle do roztworu, z którego następnie wydzielają się trudno rozpuszczalne acetyloacetoniany. Są one łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i nie są elektrolitami lub są bardzo słabo zdysocjowane. Wiele z nich może destylować bez rozkładu. Na przykład acetyloacetonian glinu $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ wrze w temp. 314° , a acetyloacetonian berylu — w temp. 270° . Bardzo często barwa tych związków różni się od barwy zwykłych soli odpowiednich metali.

Ze względu na opisane cechy szczególne związki te wyraźnie odróżniają się od typowych soli, z wiązaniem jonowym między kationem metalu i anionem.

Związkom acetyloacetonu z metalami przypisuje się obecnie budowę cyklicznych związków wewnątrzkompleksowych



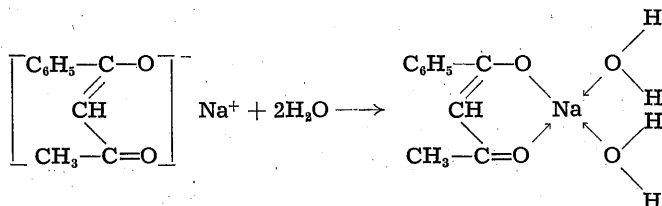
w których metal jest dwukrotnie związany z resztą acetyloacetonu. Takie związki pierścieniowe zostały obrazowo nazwane związkami *kleszczowymi* lub *chelatowymi* (z greck. *chela* — kleszcze).

Analogiczne struktury chelatowe znane są również dla wielu innych związków (patrz t. II).

W niektórych przypadkach zachodzą bardziej złożone zjawiska i w roztworze może ustalić się równowaga między solą pochodzenia jonowego i związkiem chelatowym.

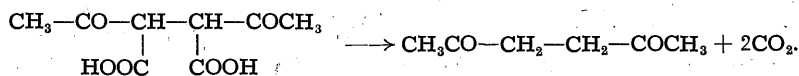
W swoisty sposób zachowuje się pochodna sodowa benzoiloacetonu $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$. Odmiana bezwodna tej pochodnej zachowu-

je się jak prawdziwa sól, a w szczególności jest ona nierozpuszczalna w węglowodorach. Jednak po przyłączeniu dwóch cząsteczek wody tworzy się dwuhydrat, rozpuszczalny w toluenie. Dwuhydrat powinien mieć budowę z pierścieniem chelatowym



γ -D w u k e t o n y (1,4-d w u k e t o n y)

Acetonyloaceton. Najprostszym w tej grupie dwuketonów jest acetonnyloaceton $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$. Otrzymuje się go z estru dwuacetylobursztynowego (str. 536) przez ogrzewanie kwasu dwuacetylobursztynowego, powstałego podczas hydrolizy estru



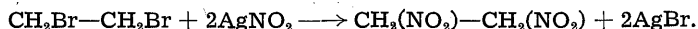
Acetonyloaceton jest cieczą o przyjemnym zapachu, temp. wrz. 194°, gęstość 0,970 (w 21°).

Charakterystyczną własnością związków zawierających dwie grupy karbonylowe w położeniu 1,4 jest zdolność do tworzenia różnych związków heterocyklicznych (patrz tiofen, furan, pirol, t. II).

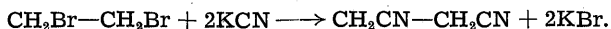
**ZWIĄZKI WIELOPODSTAWIONE ZAWIERAJĄCE AZOT,
SIARKE I INNE PIERWIASTKI**

W skład cząsteczki substancji organicznej oprócz reszty węglowodorowej może wchodzić również kilka grup zawierających azot, siarkę i inne pierwiastki. Sposoby otrzymywania takich związków i ich reakcje w większości przypadków są analogiczne do sposobów otrzymywania i reakcji odpowiednich związków jednopodstawionych.

Działając np. bromkiem etylenu na azotyn srebrowy, można otrzymać 1,2-dwunitroetan

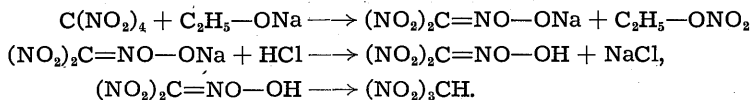


Przez działanie bromku etylenu na cyjanek potasowy otrzymuje się cyjanek etylenu



Odpowiednie grupy mogą być wprowadzane do cząsteczki równocześnie lub stopniowo. Jednakowe grupy występujące w tych związkach mogą z kolei reagować jednocześnie lub kolejno.

Nitroform i czteronitrometan. Trójnitrometan $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, czyli *nitroform*, jest ciężką, bezbarwną cieczą; krzepnie w temperaturze 15° (tworząc kryształy), wrze w temperaturze $45^\circ/20$ mmHg. Nitroform otrzymuje się przez działanie alkoholowych roztworów wodorotlenków alkalicznych na czteronitrometan. Z powstających soli wydziela się go za pomocą kwasów:



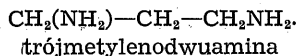
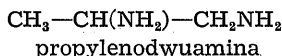
Nitroform jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie. Jego wodne roztwory mają intensywną barwę żółtą, która cechuje również i sole nitroformu. Bezwodny nitroform jest pseudokwasem; intensywne zabarwienie pochodzi od jego *aci-formy* (związku izonitrozowego).

Czteronitrometan $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ powstaje w niewielkich ilościach jako produkt uboczny przy działaniu bezwodnika azotowego i mieszanin nitrujących ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) na wiele związków organicznych. W laboratoriach wytwarza się go przez ostrożne działanie N_2O_5 na bezwodnik octowy (reakcja przebiega w sposób bardzo skomplikowany).

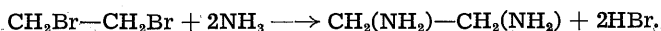
Czteronitrometan jest bezbarwną, ciężką, lotną cieczą, nierozpuszczalną w wodzie. Wrze w temp. $125,7^\circ$. W niskich temperaturach krzepnie i topi się w $+13^\circ$. Jest on często stosowany jako odczynnik na związki nienasycone, z którymi daje intensywne żółte zabarwienie.

Nitroform i czteronitrometan mają własności wybuchowe. Jako związki o dużej zawartości tlenu, mogą tworzyć mieszaniny wybuchowe z łatwo utleniającymi się substancjami.

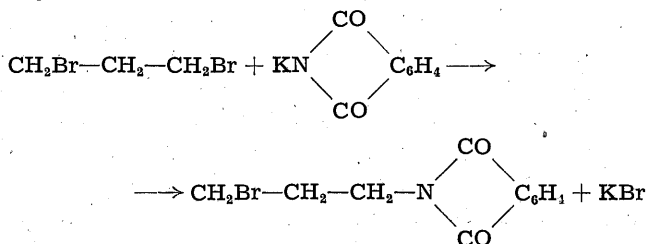
Dwuaminy. Podobnie jak w przypadku alkoholi dwuwodorotlenowych (glikoli) trwale są tylko dwuaminy zawierające grupy aminowe przy różnych atomach węgla. Najprostszym z trwałych związków tego rodzaju jest więc *etylenodwuamina*, czyli 1,2-dwuaminoetan $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{—CH}_2\text{NH}_2$. Homolog następny, tak jak w przypadku glikoli (str. 424), może istnieć w postaci dwóch izomerów strukturalnych



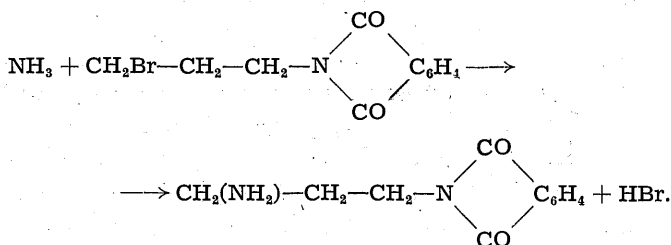
Nazwy dwuamin tworzy się w ten sam sposób jak nazwy glikoli. Dwuaminy można otrzymywać sposobami analogicznymi do zwykłych sposobów otrzymywania amin. Można je np. otrzymać przez działanie amoniaku na związki dwuchlorowcowe



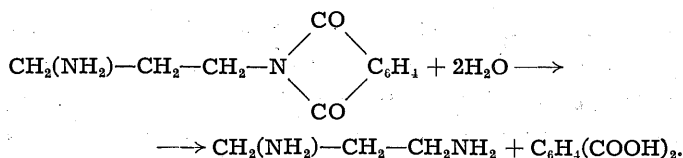
Reakcję tę przeprowadza się często w dwóch stadiach. Stadium przejściowym jest tu reakcja związków dwuchlorowcowych z ftalimidkiem potasowym (reakcja Gabriella). Na przykład przy działaniu bromku trójmetylenu na ftalimidek potasowy podstawią się tylko jeden atom bromu



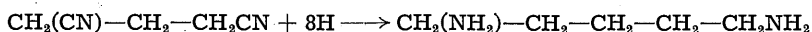
Na otrzymany związek działa się amoniakiem



Przez hydrolizę powstałego związku otrzymuje się dwuaminy i kwas ftalowy

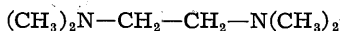
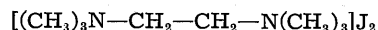
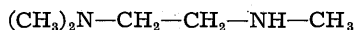
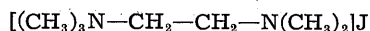
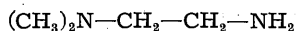


Dwuaminy można poza tym otrzymać przez reakcję Hofmanna, działając podchlorynami lub podbrominami na amidy kwasów dwukarboksylowych, jak również przez redukcję związków dwunitrowych, dwunitrylów, dwuamidów kwasów dwukarboksylowych, dwuoksymów itd. Na przykład



Niższe dwuaminy są cieczami rozpuszczalnymi w wodzie, wykazującymi znacznie silniejsze własności zasadowe niż najprostsze jednoaminy. Dwuaminy tworzą sole z dwoma równoważnikami kwasów. Niektóre z soli tworzą z wodą trwałe hydraty, np. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Przez działanie chlorowcoalkanami na dwuaminy mogą powstawać aminy drugo- lub trzeciorzędowe oraz sole czwartorzędowych zasad amoniowych. W reakcjach tych może brać udział jedna lub dwie grupy aminowe. Na skutek działania jodku metylu na etylenodwuaminę mogą powstawać następujące związki:





Tablica 22

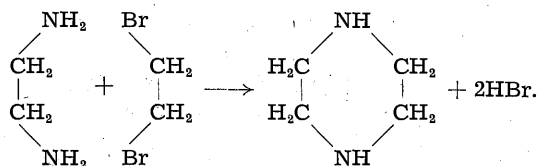
Dwuaminy

Nazwa	Wzór chemiczny	Tempera- tura topnienia °C	Tempera- tura wrzenia °C	Gęstość
Etylenodwuamina-1,2	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	8,5	116,5	0,902 (w 15°)
Propylenodwuamina-1,2	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	ciecz	119-120	0,878
Trójmetylenodwu- amina-1,3	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	ciecz	135-136 (738 mmHg)	—
Czterometylenodwu- amina-1,4	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	27-28	159	—
Pięciometylenodwu- amina-1,5	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$	ciecz	178-179	0,917 (w 0°)
Sześciometylenodwu- amina-1,6	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	42	196	—
Siedmiometylenodwu- amina-1,7	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$	28-29	224	—
Ośmiometylenodwu- amina-1,8	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$	52	240-241	—
Dziewięciometyleno- dwuamina-1,9	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{NH}_2$	37,5	258-259	—
Dziesięciometyleno- dwuamina-1,10	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$	61,5	140 (12 mmHg)	—

Dwuaminy drugo- i trzeciorzędowe oraz odpowiadające im zasady amoniowe można otrzymywać również przez działanie związków dwuchlorowcowych na aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, np.



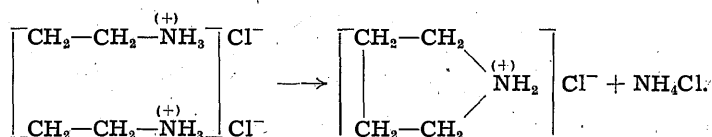
W reakcji związków dwuchlorowcowych z dwuaminami łatwo powstają cykliczne aminy drugorzędowe, zwłaszcza w tych przypadkach, kiedy może powstać pierścień złożony z pięciu lub sześciu atomów. Na przykład podczas działania bromku etylenu na etylenodwuaminę powstaje dwuamina cykliczna — *piperazyna*:



Tego rodzaju aminy cykliczne zaliczają się do związków heterocyklicznych (patrz t. II).

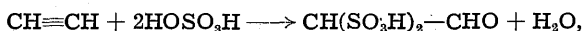
Reakcje dwuamin z kwasem azotawym, środkami acylującymi, chlorowcami i innymi są zupełnie analogiczne do reakcji najprostszych amin.

Dla czterometylenodwuaminy, pięciometylenodwuaminy i ich homologów charakterystyczna jest reakcja zachodząca przy ogrzewaniu ich chlorowodorów. Odszczepia się przy tym jedna cząsteczka amoniaku w postaci chlorku amonowego i powstają zasady heterocykliczne (pirolidyna, piperydyna i ich homologi) z pierścieniami pięcio- i sześciocłonowymi

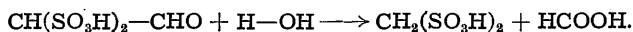


Czterometylenodwuamina i pięciometylenodwuamina występują w przyrodzie. Powstają one na skutek gnicia ciał białkowych (w szczególności mięsa) i znane są pod nazwą *putrescyny* i *kadaweryny*. Zasady organiczne tworzące się podczas gnicia produktów zwierzęcych nazywają się ogólnie *ptomainami*.

Kwas metionowy. Na skutek działania dymiącem kwasem siarkowym lub bezwodnikiem siarkowym na najprostsze związki szeregu tłuszczowego, jak np. na acetamid, acetonitryl lub siarczan etylowy, powstaje często *kwas metionowy*, czyli kwas metanodwusulfonowy $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$. W sposób szczególnie prosty powstaje on z acetylenu. Kwas siarkowy z łatwością pochłania acetylen tworząc kwas acetaldehydodwusulfonowy



który ogrzewany z alkaliami rozkłada się na kwas metionowy i kwas mrówkowy



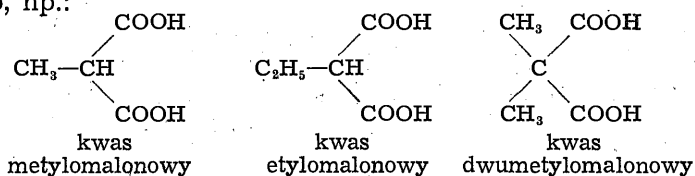
Kwas metionowy ma postać higroskopijnych kryształów, łatwo rozpuszczalnych w wodzie i rozpylających się na powietrzu.

KWASY WIELOKARBOKSYLOWE

Nasycone kwasy dwukarboksylowe

Najprostszym kwasem dwukarboksylowym jest kwas, którego cząsteczka składa się tylko z dwu grup karboksylowych $\text{HOOC}-\text{COOH}$ i który nosi nazwę *kwasu szczawiowego*. Kwas dwukarboksylowy z trzema atomami węgla w cząsteczce — *kwas málonowy* — może mieć jedynie budowę $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Przez stopniową wymianę atomów wodoru na grupy metylowe można wyprowadzić z kwasu malonowego szereg kwasów, które są jego bezpośrednimi homologami. Nazwy ich wywodzi się zazwyczaj z nazwy kwasu malonowego, np.:



Kwas bursztynowy, o budowie $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, jest izomeryczny z **kwasem metylomalonowym**, dlatego też kwas metylomalonowy nazywa się niekiedy **kwasem izobursztynowym**. Z kwasu bursztynowego, podobnie jak z kwasu malonowego, można wyprowadzić szereg bezpośrednich homologów: kwas metylobursztynowy, etylobursztynowy, dwa kwasy dwumetylobursztynowe itd.

Kwasy dwukarboksylowe o większej liczbie atomów węgla w cząsteczce mogą również występować w odmianach izomerycznych, mających grupy karboksylowe przy skrajnych atomach węgla. Z każdego takiego kwasu można wyprowadzić szereg jego bezpośrednich homologów. Nazwy oraz własności takich kwasów podane są w tablicy na str. 458.

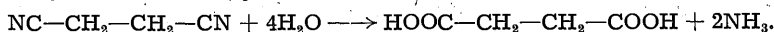
Pochodne dwupodstawione mające dwie grupy funkcyjne na końcach prostego łańcucha węglowego nazywa się niekiedy pochodnymi ω, ω lub pochodnymi α, ω .

Sposoby otrzymywania. Sposoby otrzymywania kwasów dwukarboksylowych stanowią w wielu przypadkach odmianę metod otrzymywania kwasów jednokarboksylowych. Obydwie grupy karboksylowe mogą być wprowadzone do cząsteczki bądź jednocześnie, bądź kolejno.

Do reakcji pierwszego rodzaju należą:

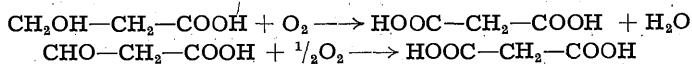
1. Utlenienie glikoli dwupierwszorzędowych lub aldehydów. Na przykład przez utlenienie glikolu $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ lub gliksalu $\text{CHO}-\text{CHO}$ powstaje kwas szczawiowy $\text{HOOC}-\text{COOH}$.

2. Hydroliza dwunitrylów. Na przykład hydroliza cyjanku etylenu daje kwas bursztynowy

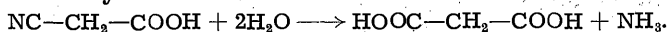


Jako przykłady reakcji drugiego rodzaju mogą służyć:

3. Utlenienie hydroksykwasów z pierwszorzędową grupą alkoholową lub aldehydokwasów:



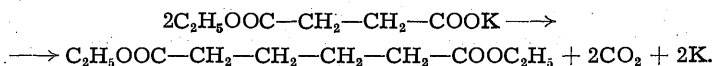
4. Hydroliza jednonitrylów kwasów dwukarboksylowych (cyjanokwasów). Hydroliza kwasu cyjanooctowego daje np. kwas malonowy



5. **Utlenienie rozkładowe.** Kwasy dwukarboksylowe, zarówno jak i jednokarboksylowe, powstają często w wyniku energicznego utleniania, połączonego z rozkładem cząsteczki związków organicznych. W zależności od rodzaju produktów wyjściowych reakcje te mogą być zaliczone do pierwszego lub drugiego typu reakcji.

Istnieją również specjalne metody syntetyczne, pozwalające na otrzymanie wyższych kwasów dwukarboksylowych z niższych.

6. **Elektroliza soli estrów kwaśnych (jednoestrów) kwasów dwukarboksylowych.** Reakcja ta jest analogiczna do syntezy węglowodorów nasyconych przez elektrolizę soli kwasów tłuszczowych (str. 159); w wyniku powstają estry obojętne wyższych kwasów dwukarboksylowych



W ten sposób można otrzymać z kwasu malonowego i jego homologów kwas bursztynowy i jego homologi, z kwasu bursztynowego i jego homologów — kwas adypinowy i jego homologi, z kwasu glutarowego — kwas korkowy itd.

7. **Syntezy z estrem malonowym.** Do bardzo ważnych syntez kwasów dwukarboksylowych należą syntezы z estrów kwasu malonowego (str. 457).

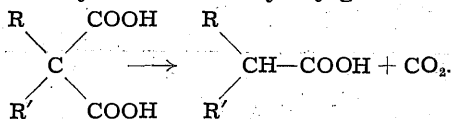
Własności fizyczne. Dwukarboksylowe kwasy nasycone są substancjami krystalicznymi, rozpuszczalnymi w wodzie. Kwas szczawiowy jest kwasem mocnym; w miarę zwiększania się odległości pomiędzy grupami karboksylowymi zmniejsza się stała dysocjacji elektrolitycznej kwasów dwukarboksylowych. Wszystkie kwasy dwukarboksylowe są mocniejsze od kwasów jednokarboksylowych o tej samej liczbie atomów węgla.

Temperatury topnienia kwasów dwukarboksylowych oraz ich rozpuszczalność zmieniają się w sposób okresowy. Mianowicie temperatury topnienia kwasów o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce są wyższe od temperatur topnienia dwu sąsiednich kwasów o nieparzystej liczbie atomów węgla. Ogólnie, w szeregu kwasów o parzystej liczbie atomów węgla temperatury topnienia obniżają się ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, a w szeregu kwasów o nieparzystej liczbie atomów węgla temperatury topnienia podnoszą się (z wyjątkiem kwasu malonowego). Temperatury te dla obydwu szeregów ulegają stopniowemu zbliżeniu. Wyższym temperaturom topnienia odpowiada mniejsza rozpuszczalność. W miarę zwiększania się ciężaru cząsteczkowego kwasów dwukarboksylowych zmniejsza się ich rozpuszczalność w wodzie.

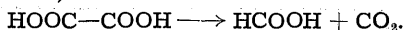
Własności chemiczne. Kwasy dwukarboksylowe mogą dawać dwa szeregi soli, estrów, amidów i innych pochodnych.

Spośród reakcji kwasów dwukarboksylowych najważniejsze są następujące:

1. Odszczepienie grupy karboksylowej i przejście kwasów dwukarboksylowych w kwasy jednokarboksylowe. Kwas malonowy i jego homologi, mające dwie grupy karboksylowe przy jednym atomie węgla, odszczepiają dwutlenek węgla już podczas zwykłego ogrzewania. W ten sposób z kwasu malonowego i jego homologów powstaje kwas octowy i jego homologi (str. 263 i 459)

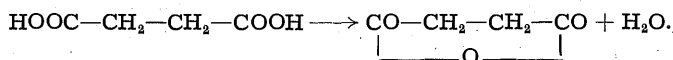


Kwas szczawiowy również odszczepia łatwo CO_2 z wytworzeniem kwasu mrówkowego (str. 269)

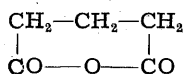


Pozostałe kwasy dwukarboksylowe, których karboksyle rozdzielone są większą liczbą atomów węgla, mają mocniej związane grupy karboksylowe.

2. Tworzenie się pochodnych pierścieniowych. Kwas bursztynowy łatwo traci podczas ogrzewania cząsteczkę wody z wytworzeniem bezwodnika pierścieniowego (lub „wewnętrznego”)



Homologi kwasu bursztynowego odszczepiają wodę jeszcze łatwiej. Kwas glutarowy odszczepia wodę trudniej, natomiast jego homologi — trochę łatwiej; w tym przypadku również powstają bezwodniki pierścieniowe



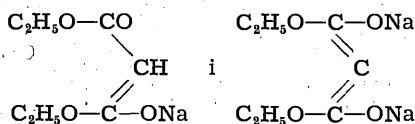
Bezwodniki kwasów bursztynowych zawierają pięć atomów w pierścieniu, a bezwodniki kwasów glutarowych — sześć atomów.

3. Reakcje estrów kwasu malonowego i syntezy z estrem malonowym. Wodory grupy CH_2 w obojętnych estrach kwasu malonowego mogą być zastąpione przez metale. Tak więc przez działanie sodu na ester etylowy kwasu malonowego (nazywany zwykle po prostu estrem malonowym) można otrzymać produkty podstawienia jednego lub dwu atomów wodoru przez sód: ester sodomalonowy $\text{CHNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ i ester dwusodomalonowy $\text{CNa}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. W jednopodstawionych pochodnych estru malonowego $\text{R-CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ można wymienić na sód tylko jeden atom wodoru; powstają wtedy związki o wzorze: $\text{R-CN}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Pochodne dwupodstawione typu $\text{R}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ nie mają zupełnie zdolności do wymiany wodoru na sód.

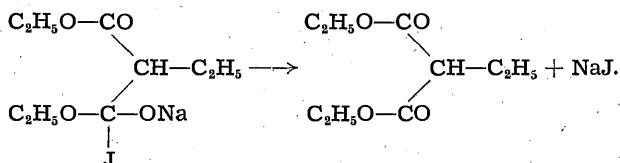
Nazwa	Wzór	Tempera- tura topnienia (bezwodne) °C	Rozpuszczal- ność w 20°C (cz. wag. w 100 cz. wag. wody)	Pierwsza stała dysocjacji K'_s	Druga stała dysocjacji K''_s
Szczawiowy	HOOC-COOH	189,5	8,6	$3,8 \cdot 10^{-2}$	—
Malonowy	HOOC-CH ₂ -COOH	130,3	73,5	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$
Bursztynowy	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	182,8	5,8	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Glutarowy	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	97,5	63,9	$4,75 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Adypinowy	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	153	1,5	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Pimelinowy	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	105,5	5,0	$3,49 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Korkowy	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	140	0,16	$2,99 \cdot 10^{-5}$	—
Azelainowy	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	106,5	0,24	$2,53 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Sebacynowy	HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	134,5	0,10	$2,38 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
ω, ω-Nonanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₉ -COOH	111	—	—	—
ω, ω-Dekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₀ -COOH	128	—	—	—
Brasylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₁ -COOH	113	—	—	—
ω, ω-Dodekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₂ -COOH	126	—	—	—
ω, ω-Tridekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₃ -COOH	115	—	—	—
ω, ω-Tetradekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₄ -COOH	124	—	—	—
ω, ω-Pentadekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₅ -COOH	118	—	—	—
ω, ω-Heksadekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₆ -COOH	125	—	—	—
ω, ω-Heptadekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₇ -COOH	119	—	—	—
ω, ω-Oktadekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₈ -COOH	121	—	—	—
ω, ω-Nonadekanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₁₉ -COOH	113	—	—	—
ω, ω-Ejkozanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₂₀ -COOH	122	—	—	—
ω, ω-Oktakozanodwukarboksylowy	HOOC-(CH ₂) ₂₃ -COOH	108	—	—	—

Zdolność estru malonowego do tworzenia pochodnych metalicznych pozwala na używanie go do licznych syntez kwasów o różnej zawartości grup karboksylowych.

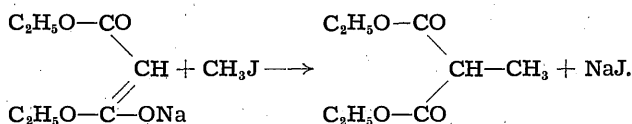
Pochodnym metalicznym estrów malonowych przypisuje się obecnie budowę enolanów (podobnie jak pochodnym acetyloacetonu, str. 450)*



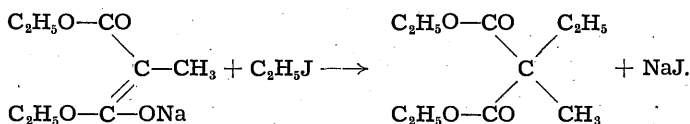
Reakcje powstawania pochodnych alkilowanych przy węglu należy uważać za reakcje przyłączenia halogenków alkilów do wiązania podwójnego, z jednoczesnym odszczepieniem NaX, np.



a. Synteza homologów kwasu malonowego oraz kwasów jednokarboksylowych przez działanie jodkami alkilów (syntezy Conrada). Przez działanie jodkami alkilów na ester sodomalonowy sód wymienia się na alkil i powstają estry jednoalkilomalonowe, np.



Jeżeli działa się jeszcze raz sodem i halogenkiem alkilu, można otrzymać estry dwualkilomalonowe



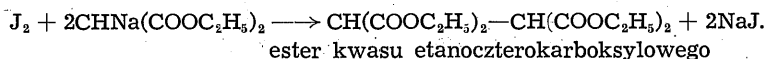
Ponieważ homologi kwasu malonowego odszczepiają podczas ogrzewania CO_2 i przechodzą w nasycone kwasy jednokarboksylowe (str. 263 i str. 456), można za pomocą estru malonowego syntetyzować zarówno

* Budowę soli estru malonowego najlepiej odzwierciedlają wzory podkreślające ich jonowy charakter $[\text{CH}(\text{COOR})_2]^- \text{Me}^+$. Ujemny ładunek anionu rozłożony jest pomiędzy oba atomy tlenu grup karbonylowych i środkowy atom węgla.

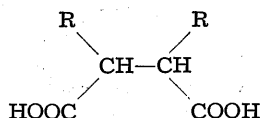
Sole te reagują np. z halogenkami alkilowymi w ten sposób, że grupa alkilowa przyłącza się zawsze do węgla środkowego (przyp. red. wydania polskiego).

sam kwas octowy, jak i wielką liczbę jego jednopodstawionych homologów (tj. kwasów tłuszczowych o budowie normalnej) i homologów dwupodstawionych.

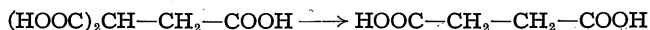
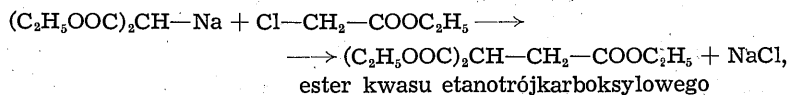
b. Synteza kwasów czterokarboksylowych i kwasów szeregu kwasu bursztynowego. Przez działanie jodu na ester sodomalonowy lub jego homologi dwie reszty estru malonowego łączą się na cząsteczkę estru kwasu czterokarboksylowego



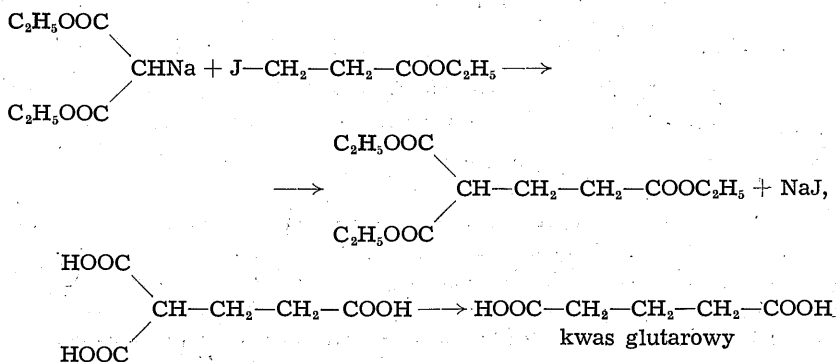
Ponieważ reguła o nietrwałości związania dwu grup karboksylowych z jednym i tym samym atomem węgla dotyczy również kwasów o większej liczbie grup karboksylowych, przeto z estru kwasu etanoczwierokarboksylowego można przez hydrolizę i ogrzewanie otrzymać kwas bursztynowy $CH_2(COOH) - CH_2(COOH)$. W ten sam sposób z homologów estru sodomalonowego otrzymuje się symetryczne homologi kwasu bursztynowego



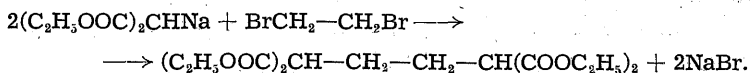
c. Synteza kwasów wielokarboksylowych za pomocą estrów chlorowców kwasów. Przez działanie na ester sodomalonowy (i jego homologi) estrami chlorowców kwasów jednokarboksylowych można otrzymać estry kwasów trójkarboksylowych, a przez ich hydrolizę i następne odszczepienie CO_2 — kwasy dwukarboksylowe:



W ten sposób można również otrzymać kwasy o większej odległości pomiędzy grupami karboksylowymi, np.:



d. Synteza kwasów wielokarboksylowych za pomocą pochodnych dwuchlorowcowych węglowodórów nasyconych (dwuchlorowcoalkanów). Podczas działania dwuchlorowcoalkanów na ester sodomalonowy i jego homologi w reakcji biorą udział dwie cząsteczki estru sodomalonowego



Z powstałego w ten sposób kwasu czterokarboksylowego można otrzymać przez odszczepienie dwu cząsteczek CO_2 kwas dwukarboksylowy, w tym przypadku — kwas adypinowy.

Powyższe przykłady wskazują, jak rozmaite syntezy można wykonywać stosując ester malonowy. Można wykonać szereg innych syntez, np. używając związków zawierających rodniki węglowodorowe nienasycone, podobne do allilu, jak i bardziej złożonych pochodnych chlorowcowych.

Syntezy oparte na estrze malonowym odegrały bardzo dużą rolę zarówno w otrzymywaniu najrozmaitszych kwasów organicznych, jak i przy ustalaniu w ten sposób ich budowy, i należą do najlepiej opracowanych metod syntezy związków organicznych.

Kwas szczawiowy. Kwas ten znany jest już od XVII w. Jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie. W postaci szczawianu wapniowego występuje we wszystkich roślinach. Dużo kwasu szczawiowego znajduje się w szczawiu i w szczawiku.

W minimalnych ilościach kwas szczawiowy występuje w organizmach zwierzęcych. Szczawian wapniowy znajduje się w postaci osadu w moczu ludzi w przypadku pewnych zaburzeń przemiany materii.

Kwas szczawiowy powstaje często w wyniku utlenienia najrozmaitszych substancji organicznych. Do otrzymywania kwasu szczawiowego na skalę przemysłową stosowano dawniej utlenienie cukru kwasem azotowym. Obecnie kwas szczawiowy otrzymuje się częściowo przez utlenienie trocin tlenem powietrza podczas ogrzewania ich ze stopionymi alkaliom. Do przebiegu tej reakcji konieczna jest obecność niewielkiej choćby ilości wodorotlenku potasowego; przy użyciu czystego wodorotlenku sodowego otrzymanie kwasu szczawiowego nie jest możliwe.

Współczesna metoda przemysłowa otrzymywania kwasu szczawiowego polega na tym, że podczas szybkiego ogrzewania mrówczanu sodowego (również potasowego) do 400° odszczepia się wodór i powstaje szczawian sodowy (str. 270). Ponieważ mrówczan sodowy otrzymuje się z tlenku węgla i alkaliów, przeto w praktyce można otrzymać kwas szczawiowy bezpośrednio z tych substancji.

Istnieje wiele sposobów otrzymywania kwasu szczawiowego o znaczeniu teoretycznym, np. współdziałanie metali alkalicznych z dwutlenkiem węgla w temp. 360°, przy czym powstaje sól kwasu szczawiowego



hydroliza dwucyjanu $\text{NC}-\text{CN}$ i in.

Kwas szczawiowy krystalizowany z wody otrzymuje się zwykle w postaci hydratu $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hydrat ten zaczyna dysocjować już powyżej temp. 30°. Podczas bardzo szybkiego ogrzewania topi się on w temp. 101,5°.

Kwas szczawiowy bezwodny może być otrzymany w postaci czworościanów rombowych przez krystalizację z 70%-owego kwasu siarkowego lub przez ostrożne ogrzewanie (lepiej pod zmniejszonym ciśnieniem).

Kwas szczawiowy poddany sublimowaniu może występować w dwu postaciach krystalicznych: w temperaturach niskich (pod zmniejszonym ciśnieniem) powstają igły, w temperaturach wyższych — czworościany. Kwas bezwodny topi się w temp. 180°, z rozkładem.

Kwas szczawiowy można utlenić na kwas węglowy



Na tym polega zastosowanie kwasu szczawiowego i jego soli jako środków redukujących oraz zastosowanie w analizie miareczkowej do ustalania miana roztworów nadmanganianu potasowego.

Kwas szczawiowy poddany ogrzewaniu rozkłada się (szczególnie łatwo w obecności stężonego kwasu siarkowego) na tlenek węgla, dwutlenek węgla i wodę



Jak widać, możliwy teoretycznie bezwodnik kwasu szczawiowego nie może więc istnieć.

Kwas szczawiowy, jako kwas dwuzasadowy, daje sole (szczawiany) kwaśne i obojętne. Znane są również połączenia cząsteczkowe kwaśnych szczawianów z kwasem szczawiowym, jak np. tzw. *sól szczawikowa* $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, stosowana do wywabiania plam z atramentu.

Spośród soli kwasu szczawiowego rozpuszczalne w wodzie są jedynie sole metali alkalicznych. Szczawian wapnia nie rozpuszcza się w wodzie i kwasie octowym, lecz rozpuszcza się w kwasie solnym; powyższe jego własności zostały wykorzystane w analizie jakościowej i ilościowej do oznaczania wapnia. W zwykłej temperaturze krystalizuje on z jedną cząsteczką wody, w temperaturach niższych — z trzema cząsteczkami wody.

Kwas szczawiowy daje łatwo sole zespolone, np. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ i $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Roztwory tych soli zawierają jony zespolone: jon dwuwartościowy $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ i jon trójwartościowy $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Roztwory pierwszej z powyższych soli są żółte; jest ona używana jako wywoływacz fotograficzny. Roztwory drugiej soli są zielone.

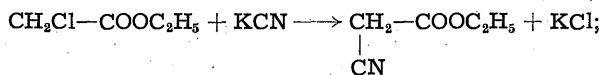
Pochodne kwasu szczawiowego. Ester dwumetylowy kwasu szczawiowego $\text{CH}_3\text{OOC—COOCH}_3$ jest substancją krystaliczną o temp. topn. 54° i temp. wrz. 163° ; używa go się do otrzymywania bardzo czystego alkoholu metylowego.

Ester dwuetylowy kwasu szczawiowego jest cieczą o temp. wrz. 185° ; gęstość $d_4^{20} = 1,079$.

Chlorek kwasu szczawiowego (chlorek oksalilu) ClOC—COCl można otrzymać przez działanie pięciochlorku fosforu na kwas szczawiowy bezwodny. Jest to ciecz bezbarwna, żrąca, o temp. wrz. 64° . Ciekły chlorek oksalilu poddany działaniu wody rozkłada się ilościowo na kwas solny, tlenek węgla i dwutlenek węgla. Natomiast przez działanie pary wodnej na parę chlorku oksalilu powstaje kwas szczawiowy i kwas solny.

Oksamid $\text{H}_2\text{NOC—CONH}_2$, czyli pełny amid kwasu szczawiowego, powstaje łatwo pod działaniem amoniaku na ester dwuetylowy kwasu szczawiowego. Jest to proszek prawie nierozpuszczalny w wodzie, o bardzo wysokiej temperaturze topnienia (topi się z rozkładem w $417\text{—}419^\circ$). Jednoamid kwasu szczawiowego nazywany jest *kwasek oksaminowym*, gdyż kwaśne amidy kwasów dwuzasadowych zwykle nazywane są (błędnie) *kwaskami aminowymi*. Kwas oksaminowy $\text{H}_2\text{NOC—COOH}$ otrzymuje się przez ogrzewanie kwaśnego szczawianu amonowego. Jest to proszek krystaliczny, dość trudno rozpuszczalny w wodzie, topiący się w temp. 210° (z rozkładem.).

Kwas malonowy. Otrzymuje się go zwykle z kwasu octowego w sposób następujący. Kwas octowy pod działaniem chloru daje kwas chlorooctowy $\text{CH}_2\text{Cl—COOH}$; z estru kwasu chlorooctowego pod działaniem cyjanku potasowego powstaje ester kwasu cyjanooctowego



przez hydrolizę tego estru powstaje kwas malonowy.

Pochodne kwasu malonowego

Ester dwuetylowy kwasu malonowego („ester malonowy”) jest cieczą bezbarwną o zapachu owocowym, słabo rozpuszczalną w wodzie; wrze w temp. 199° ; gęstość $d_4^{20} = 1,055$.

Chlorek kwasu malonowego (chlorek malonylu) $\text{CH}_2(\text{COCl})_2$ jest cieczą; destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (26 mmHg) w temp. 58° ; gęstość $d_4^{18,6} = 1,449$.

Bezwodnik kwasu malonowego nie jest znany; próby otrzymania go przez działanie pięciotlenku fosforu na kwas malonowy prowadzą do powstania podtlenku węgla C_3O_2 (str. 407).

Kwas cyjanooctowy $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, czyli półnityl kwasu malonowego, otrzymuje się z kwasu chlorooctowego (str. 493); tworzy higroskopijne kryształy o temp. topn. 66° ; ogrzewany do temp. 165° traci CO_2 i przechodzi w acetonitryl CH_3CN .

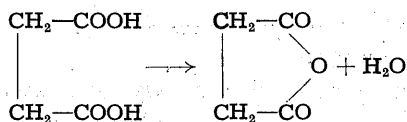
Ester etylowy kwasu cyjanooctowego $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ jest cieczą wrzącą w temp. 207° . Wódór grupy CH_2 w estrze kwasu cyjanooctowego jest tak samo ruchliwy jak i w estrze malonowym i może być również wymieniony na metale.

Ester sodocyjanooctowy $\text{NC}-\text{CHNa}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ może być stosowany w syntezach analogicznych do syntez z estrem malonowym.

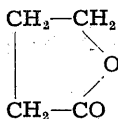
Kwas bursztynowy otrzymany był już w XVII w. przez destylację bursztynu. Wykryty został w węglu brunatnym i znajduje się w wielu roślinach, szczególnie w niedojrzałych owocach. Otrzymuje się go zwykle z bromku etylenu poprzez cyjanek etylenu (str. 450). Niewielkie ilości kwasu bursztynowego powstają również podczas fermentacji alkoholowej. Stanowi on często produkt utlenienia złożonych substancji organicznych.

Pochodne kwasu bursztynowego

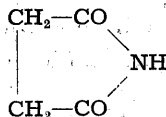
Bezwodnik bursztynowy powstaje podczas destylacji kwasu bursztynowego



lub przez działanie tlenochlorku fosforu na kwas bursztynowy. Są to kryształy o temp. topn. 120° i temp. wrz. 261° . Bezwodnik bursztynowy rozpuszcza się wprawdzie w wodzie, lecz na zimno jedynie powoli przyłączając wodę tworząc kwas bursztynowy. Poddany redukcji przechodzi w *butyrolakton*

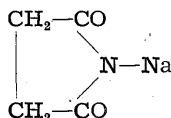


Imid kwasu bursztynowego (sukcynimid)



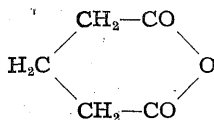
można otrzymać przez ogrzewanie kwasu bursztynowego w strumieniu amoniaku w temp. 220° ; krystalizuje z jedną cząsteczką wody. Bezwodny

imid topi się w temp. 125°. Pod działaniem sodu wydziela wodór tworząc sodoimid (sukcynimidek sodowy)



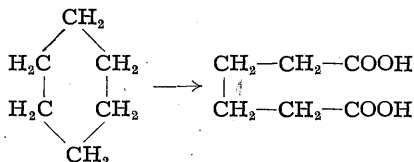
Redukcja imidu kwasu bursztynowego sodem w roztworze alkoholowym prowadzi do pirolidyny, a destylacja z pyłem cynkowym daje pirol (patrz t. II).

Kwas glutarowy ma postać kryształów o temp. topn. 97,5°. Destyluje prawie bez rozkładu w temp. 302—304°. Kwas glutarowy tworzy bezwodnik



(cienkie igły o temp. topn. 56°).

Kwas adypinowy powstaje podczas utleniania tłuszczów, skąd pochodzi jego nazwa (z łac. *adeps* — smalec, sadło). Można go otrzymać w dużych ilościach przez utlenienie kwasem azotowym cykloheksanu lub odpowiednich frakcji kaukaskich rop naftowych (Markownikow)



Łatwiej utleniają się cykloheksanol i cykloheksanon.

Kwas adypinowy stosuje się w niewielkich ilościach w przemyśle spożywczym zamiast kwasu cytrynowego i winowego. Obecnie wytwarza się duże ilości kwasu adypinowego jako materiału wyjściowego i półproduktu w produkcji poliamidowych tworzyw organicznych i włókien poliamidowych (str. 724).

Kwas adypinowy tworzy spolimeryzowany bezwodnik wielkocząsteczkowy o temp. topn. 95—100°; w pewnych warunkach może powstawać również bezwodnik jednocząsteczkowy o niskiej temperaturze topnienia (22°).

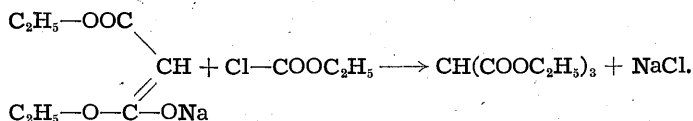
Dwuamid kwasu adypinowego $(\text{CH}_2)_4(\text{CONH}_2)_2$ (temp. topn. 220°) i *dwunitryl* $(\text{CH}_2)_4(\text{CN})_2$ (ciecz o temp. wrz. 295° i gęstości $d_{19}^{19} = 0,951$) są produktami przejściowymi podczas otrzymywania 1,6-sześciometylenodwuaminy i służą do produkcji tworzyw poliamidowych.

Kwasy: *pimelinowy*, *korkowy* (lub *suberynowy*) i *azelainowy* powstają obok kwasu adypinowego podczas utleniania oleju rącznikowego (rycynowego). Kwas korkowy otrzymuje się również przez utlenienie korka.

Kwas sebacynowy otrzymuje się przez destylację soli sodowych hydroksykwasów powstających podczas hydrolizy oleju rącznikowego. Pełne estry (dwuestry) tych kwasów mają zastosowanie jako plastyfikatory.

Nasycone kwasy trójkarboksylowe

Jak już wiemy, nawet dwie grupy karboksylowe znajdujące się przy jednym atomie węgla nie są z nim związane mocno. Jeszcze mniej trwałe są kwasy z trzema grupami karboksylowymi przy jednym i tym samym atomie węgla. Dlatego też najprostszy kwas trójkarboksylowy, *kwas metanotrójkarboksylowy* $\text{CH}(\text{COOH})_3$, znany jest jedynie w postaci estrów, które powstają pod działaniem estru chlorowęglowego na ester sodomalonowy

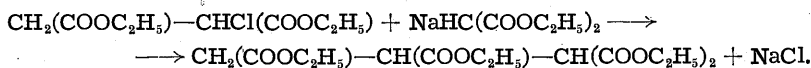


Podczas hydrolizy takich estrów wydziela się dwutlenek węgla i powstaje kwas malonowy. W estrze metanotrójkarboksylowym, podobnie jak i w estrze malonowym, wodór można wymienić na sód; otrzymana pochodna sodowa może być stosowana do syntez.

Spośród wielu kwasów trójkarboksylowych, które można otrzymać za pomocą estru malonowego, warto wymienić *kwas trójkarballilowy*, czyli propano-1,2,3-trójkarboksylowy

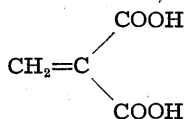


Pochodną hydroksylową tego kwasu jest kwas cytrynowy. Kwas trójkarballilowy można otrzymać syntetycznie przez ogrzewanie kwasu propanoczterokarboksylowego, którego ester powstaje przez działanie estru chlorobursztynowego na ester sodomalonowy

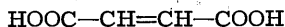


Kwasy dwukarboksylowe z wiązaniami podwójnymi

Dla najprostszego z kwasów dwukarboksylowych zawierających wiązanie podwójne możliwe są dwa izomery strukturalne

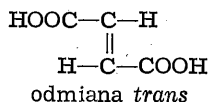
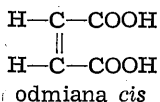


kwas etylenodwukarboksylowy-1,1
czyli metylenomalonowy



kwas etylenodwukarboksylowy-1,2

prócz tego dla drugiego z tych kwasów możliwe są dwie konfiguracje przestrzenne:

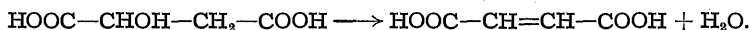


Kwas metylenomalonowy znany jest jedynie pod postacią estru etylowego, który można otrzymać, w postaci spolimeryzowanej, przez działanie jodku metylenu na ester dwusodomalony lub przez kondensację estru malonowego z aldehydem mrówkowym. Polimer ten przechodzi podczas ogrzewania w jednocząsteczkowy ester metylenomalonowy o temp. wrz. 208—210°. Ester ten po pewnym czasie polimeryzuje znów na związek wielkocząsteczkowy.

Kwasy fumarowy i maleinowy. Stosownie do założeń teorii stereochemicznej (str. 69) kwas etylenodwukarboksylowy-1,2 występuje rzeczywiście w dwu odmianach, zwanych kwasami maleinowym i fumarowym. Na przykładzie tych kwasów zarówno zwolennicy teorii stereochemicznej izomerii związków etylenowych, jak i jej przeciwnicy starali się na podstawie licznych badań znaleźć dowody przemawiające za tą teorią, jak i przeciwko niej. Dlatego też na tym przykładzie zostały wyjaśnione najbardziej szczegółowo cechy charakterystyczne wzajemnego stosunku stereoizomerycznych kwasów, jak i ich stosunku do innych substancji, znajdujących się z nimi w bliskim związku genetycznym.

Kwas fumarowy występuje w wielu roślinach; szczególnie często można go znaleźć w grzybach. Jego nazwa pochodzi od rośliny *Fumaria officinalis* (dymnica lekarska). Poza tym kwas fumarowy otrzymuje się przez specjalną fermentację cukrów pod działaniem *Aspergillus fumaricus*. Kwasu maleinowego nie znaleziono w przyrodzie.

Obydwa kwasy otrzymuje się zwykle przez ogrzewanie kwasu jabłkowego



Podczas powolnego, ostrożnego ogrzewania powstaje głównie kwas fumarowy; natomiast podczas silniejszego ogrzewania i podczas destylacji kwasu jabłkowego powstaje kwas maleinowy.

Kwas maleinowy powstaje często w wyniku utleniania nienasyconych związków pierścieniowych, np. benzochinonu. Na skalę przemysłową można go otrzymywać przez utlenienie benzenu i naftalenu tlenem powietrza w obecności katalizatorów (tlenek wanadu i in.).

Własności fizyczne oraz reakcje chemiczne kwasów fumarowego i maleinowego są nadzwyczaj typowe dla *cis-trans* izomerów związków nienasyconych.

Zachowanie się obydwu kwasów jest tak charakterystyczne dla tego rodzaju izomerii, że doprowadziło do ustalenia pojęcia postaci „fumaroidowej” i „maleinoidowej” izomerycznych pochodnych etylenu.

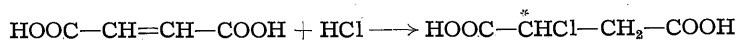
Wzajemny stosunek kwasów fumarowego i maleinowego przypomina bardzo stosunek trwałych i nietrwałych odmian polimorficznych. Trwały kwas, fumarowy, krystalizuje w postaci igieł, ma wyższą temperaturę topnienia (w zatopionej kapilarze 287—288°) i małą rozpuszczalność (rozpuszczalność w wodzie w 16° prawie 1 : 150). Nietrwały kwas, maleinowy, tworzy pryzmaty rombów, topiące się w temp. 130°; rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie (w zwykłej temperaturze rozpuszczalność przewyższa 1 : 2).

Nietrwałość kwasu maleinowego wyraża się w tym, że bardzo często zamiast kwasu maleinowego z jego pochodnych powstaje kwas fumarowy. Zachodzi to np. podczas wydzielania kwasu maleinowego z jego soli ołowianej i innych jego soli z metalami ciężkimi, pod wpływem siarkowodoru. Poza tym kwas maleinowy przechodzi w kwas fumarowy w obecności śladów jodu (szczególnie na świetle), śladów kwasu azotowego, a nawet pod wpływem samego światła.

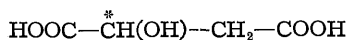
Natomiast kwas fumarowy może przechodzić w kwas maleinowy pod wpływem promieni ultrafioletowych, co jest również charakterystyczne dla wszystkich nietrwałych związków tego szeregu. Poza tym kwas fumarowy rozkłada się powoli podczas ogrzewania na wodę i bezwodnik kwasu maleinowego. Łatwiej powstaje bezwodnik maleinowy podczas ogrzewania kwasu fumarowego z bezwodnikiem fosforowym.

Do własności charakterystycznych tych kwasów należy jeszcze i to, że kwas maleinowy jest kwasem znacznie mocniejszym od kwasu fumarowego. Stała dysocjacji elektrolitycznej pierwszej grupy karboksylowej kwasu fumarowego wynosi $K_1 = 9,3 \cdot 10^{-4}$, a dla kwasu maleinowego $K_1 = 1,17 \cdot 10^{-2}$. Natomiast stała dysocjacji drugiej grupy karboksylowej kwasu fumarowego jest większa niż maleinowego, mianowicie dla kwasu fumarowego wynosi ona $K_2 = 2,9 \cdot 10^{-5}$, a dla kwasu maleinowego $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$.

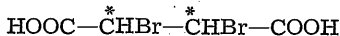
Własności chemiczne obydwu kwasów są charakterystyczne dla kwasów zawierających wiązanie podwójne w pozycji 1,2 (α, β) w stosunku do grupy karboksylowej (str. 409 i nast.). Na przykład już amalgamat sodowy redukuje obydwa kwasy na kwas bursztynowy. Przyłączenie kwasów chlorowcowodorowych zachodzi bardzo łatwo z wytworzeniem jednego i tego samego, nieczynnego optycznie kwasu jednochlorowcobursztynowego



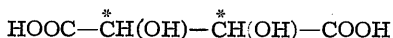
Przyłączenie wody w obecności katalizatorów prowadzi do powstawania jednego i tego samego nieczynnego, racemicznego kwasu jabłkowego



Przyłączenie dwu jednakowych atomów lub rodników, np. przyłączenie cząsteczki chlorowca lub dwu grup hydroksylowych (przez utlenienie nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym) prowadzi do powstania dwu stereoisomerycznych związków nasyconych z dwoma asymetrycznymi atomami węgla, np. dwu kwasów dwubromobursztynowych



lub dwu kwasów dwuhydroksybursztynowych



Podczas reakcji przyłączania kwas maleinowy w większości przypadków uprzednio przechodzi częściowo w kwas fumarowy. Na przykład podczas przyłączania bromu do kwasu fumarowego powstaje optycznie nieczynny kwas mezodwubromobursztynowy, trudno rozpuszczalny w wodzie (temp. topn. 256° pod ciśnieniem), natomiast z kwasu maleinowego powstaje łatwo rozpuszczalny kwas racemiczny dwubromobursztynowy o temp. topn. 166° (jednocześnie powstaje również kwas mezo-dwubromobursztynowy na skutek tworzenia się kwasu fumarowego). Na odwrót, podczas utleniania nadmanganianem potasowym kwas fumarowy daje normalnie kwas gronowy, a kwas maleinowy — kwas mezowinowy.

Wybór konfiguracji przestrzennej dla kwasów fumarowego i maleinowego opiera się na tym, że łatwego wytwarzania bezwodnika można oczekiwać jedynie od postaci *cis* (str. 73), w której obydwie grupy karboksylowe znajdują się w przestrzeni blisko siebie. Podczas utleniania związków pierścieniowych zawierających wiązania etylenowe można również oczekiwać powstawania kwasu *cis*. Na tej podstawie dla kwasu maleinowego staje się prawdopodobna konfiguracja *cis*, a dla fumarowego — konfiguracja *trans*.

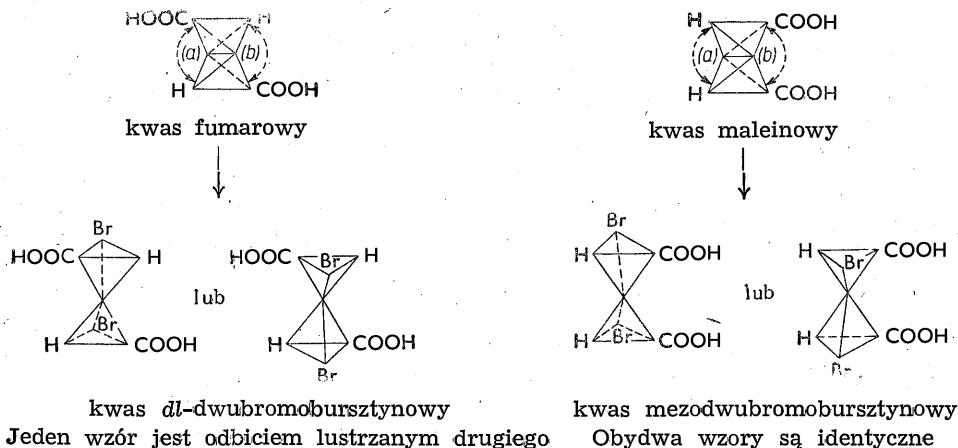
Pogląd ten znajduje potwierdzenie w stosunku kwasów fumarowego i maleinowego do kwasów winowych (str. 510 i nast.).

Zdawałoby się, że powyższy pogląd może być potwierdzony również i na przykładzie powstawania kwasów dwubromobursztynowych. Jednak przyłączenie bromu do kwasu fumarowego i do bezwodnika maleinowego (sam kwas maleinowy izomerizuje pod wpływem bromu na kwas fumarowy) zachodzi nie tak, jakby się tego można było spodziewać.

Z kwasu fumarowego niezależnie od tego, czy będzie zaatakowane wiązanie podwójne w (a), czy też w (b) (rys. 28), powinien by powstać racemiczny kwas dwubromobursztynowy, który jest mieszaniną równych ilości kwasów prawoskrętnego i lewoskrętnego. Natomiast z kwasu maleinowego powinien powstać kwas dwubromobursztynowy, w którym, jak to można łatwo zauważyć, obydwie połowy cząsteczki stanowią wzajemne odbicie lustrzane, wskutek czego zachodzi tu pełna wewnętrzcząsteczkowa kompensacja asymetrii, tj. powinna powstać odmiana *mezo* (str. 513):

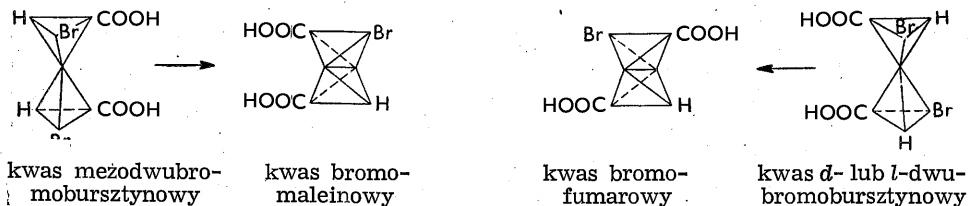
W rzeczywistości natomiast podczas bromowania kwasu fumarowego powstaje kwas dwubromobursztynowy o wysokiej temperaturze topnienia (256° w zatopionej kapilarze), czyli postać *mezo*, a podczas działania bromu na bezwodnik maleinowy (po późniejszej ostrożnej hydrolizie) powstaje kwas *dl*-dwubromobursztynowy o nis-

kiej temperaturze topnienia (169° w otwartej kapilarze). Kwas ten można rozdzielić w postaci soli z cynchoniną lub morfiną na izomery lewoskrętny i prawoskrętny, o temp. topn. 157° . Z bezwodnika maleinowego powstaje więc mieszanina racemiczna antypodów. Z tego widać, że mechanizm reakcji bromowania nie jest taki prosty, jak to przedstawiono na powyższym schemacie. Jest oczywiste, że przyłączenie dwu atomów bromu nie zachodzi jednocześnie (patrz str. 512).



Rys. 28

Hydroliza kwasów dwubromobursztynowych daje zawsze mieszaninę kwasów dwuhydroksybursztynowych (czyli winowych); z kwasu mezdwbromobursztynowego powstaje głównie kwas mezowinowy, a z kwasu *dl*-dwubromobursztynowego — głównie kwas winowy racemiczny, co oznacza, że podczas tej reakcji przegrupowanie zachodzi tylko częściowo. Natomiast podczas odszczepienia cząsteczki bromowodoru od kwasu mezo-dwubromobursztynowego powstaje widocznie kwas bromomaleinowy, tj. kwas *cis*, gdyż daje on łatwo odpowiedni bezwodnik. Z kwasu *dl*-dwubromobursztynowego powstaje kwas bromofumarowy (rys. 29).



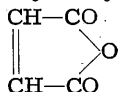
Rys. 29

Wzajemny stosunek kwasów bromofumarowego i bromomaleinowego przypomina stosunek kwasu fumarowego i maleinowego. Bezwodnik kwasu bromofumarowego (jak i fumarowego) nie jest znany; w warunkach, w których powinien by powstać taki bezwodnik, otrzymuje się bezwodnik kwasu bromomaleinowego. Jednak podczas redukcji obydwu kwasów cynkiem z kwasem solnym w roztworze wodnym powstaje tylko kwas

fumarowy — być może dlatego, że w tych warunkach kwas maleinowy może izomeryzować na kwas fumarowy.

Podczas gotowania z wodnymi roztworami alkaliów kwas bromofumarowy odszczepia bromowodór z wytworzeniem kwasu acetylenodwukarboksylowego o wiele łatwiej niż kwas bromomaleinowy.

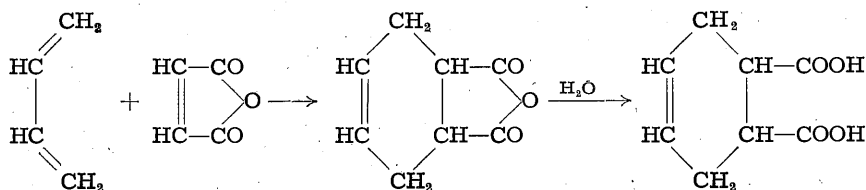
Bezwodnik maleinowy. Jak to już było powiedziane, bezwodnik ma-



leinowy powstaje łatwo podczas ogrzewania kwasu maleinowego. Wskutek tego tworzy się on często wtedy, kiedy można oczekiwać początkowego powstawania kwasu maleinowego, jak np. podczas kontaktowego utleniania powietrzem pary benzenu i naftalenu (w tym ostatnim przypadku obok bezwodnika ftalowego). Bezwodnik maleinowy jest substancją krystaliczną (igły) o temp. topn. $52,6^{\circ}$ i temp. wrz. 202° (pod ciśnieniem atmosferycznym). Rozpuszcza się łatwo w chloroformie i acetonie; podczas rozpuszczania w wodzie przechodzi w kwas maleinowy.

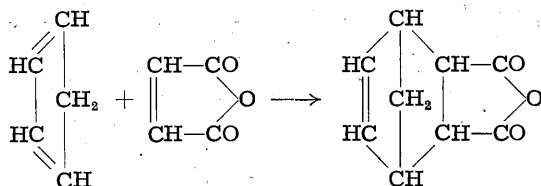
Bezwodnik maleinowy jest odczynnikiem reagującym w sposób charakterystyczny z układami wiązań podwójnych sprzężonych, gdyż z substancjami zawierającymi takie wiązania nadzwyczaj łatwo wytwarza produkty przyłączenia (addukty). Reakcję tę odkryli w 1928 r., a następnie zbadali ją i zastosowali do bardzo wielu substancji Diels i Alder. Nazwano ją „syntezą dienową”; znalazła ona szerokie zastosowanie w otrzymywaniu związków pierścieniowych, szczególnie tych, które zawierają wiązania mostkowe (patrz t. II).

Tak np. butadien przyłącza się do bezwodnika maleinowego w sposób następujący:

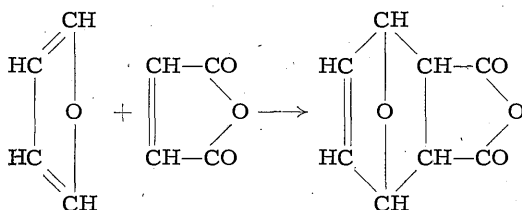


Przez uwodornienie produktu przyłączenia powstaje kwas sześciocydroftalowy (patrz t. II).

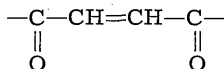
Przez działanie bezwodnika maleinowego na cyklopentadien powstaje związek z mostkiem metylenowym w pierścieniu



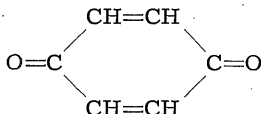
a przez działanie na furan — związek z mostkiem tlenowym



Zakres zastosowania syntez dienowych okazał się bardzo duży (patrz t. II). Rolę składnika zdolnego do przyłączania się do dienów („filodien“ lub składnik „dienofilowy“) może spełniać nie tylko bezwodnik maleinowy, lecz i inne układy zawierające ugrupowanie



np. p-benzochinon



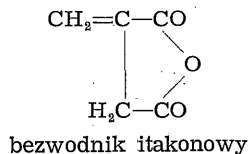
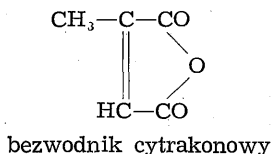
Syntezy dienowe przebiegają w warunkach bardzo łagodnych. Zwykle wystarcza pozostawienie mieszaniny reakcyjnej na 10—20 godz w temperaturze pokojowej lub cokolwiek wyższej; niekiedy reakcję przeprowadza się w roztworze eterowym.

Reakcję z bezwodnikiem maleinowym stosuje się do analitycznego ilościowego oznaczania butadienu w gazach pochodzących z produkcji kauczuku sztucznego.

Produkty przyłączenia bezwodnika maleinowego do butadienu, izoprenu i do innych dienów są substancjami krystalicznymi, stosowanymi do identyfikowania tych węglowodorów (str. 355 i 356).

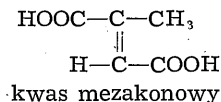
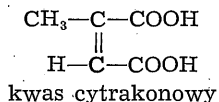
Kwasy dwukarboksylowe o składzie $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$. Podczas szybkiego ogrzewania kwasu cytrynowego $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{—COOH}$ desty-

luje mieszanina bezwodników kwasów zwanych *itakonowym* i *cytrakonowym*:



Reakcję tę tłumaczy się przejściowym powstawaniem kwasu akonitowego (patrz dalej).

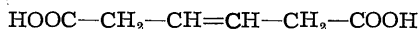
Kwas cytrakonowy łatwo przechodzi w kwas mezakonowy, którego stosunek do kwasu cytrakonowego jest zupełnie taki sam, jak stosunek kwasu fumarowego do maleinowego. Wskutek tego kwasowi cytrakonowemu przypisuje się konfigurację kwasu *cis* (metylomaleinowego), a mezakonowemu — konfigurację *trans* (metylofumarowego):



Kwas akonitowy $\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}-\text{COOH}$. Trójkarboksylowy kwas akonitowy jest bardzo rozpowszechniony w świecie roślinnym i znajduje się np. w trzcinie cukrowej i burakach. Powstaje łatwo przez odjęcie cząsteczki wody od kwasu cytrynowego pod wpływem ogrzewania (lepiej z kwasami mineralnymi). Przez przyłączenie dwu atomów wodoru kwas akonitowy przechodzi w kwas trójkarballilowy (str. 466).

Kwas mukonowy $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ jest ciekawym przykładem kwasu o dwu wiązaniach podwójnych sprzężonych. Otrzymuje się go zazwyczaj z kwasu śluzowego w wyniku szeregu reakcji przejściowych. Może być otrzymany i innymi sposobami, dowodzącymi bezpośrednio jego budowy.

Kwas mukonowy poddany redukcji przechodzi w kwas *hydromukonowy*, o budowie



Kwasy dwukarboksylowe z wiązaniami potrójnymi

Najprostszy kwas dwukarboksylowy o wiązaniu potrójnym



nosi nazwę *kwasu acetylenodwukarboksylowego*. Można go otrzymać przez odszczepienie dwu cząsteczek bromowodoru pod działaniem alkaliów na kwas mezodwubromobursztynowy lub *dl*-dwubromobursztynowy, jak również z kwasów bromofumarowego i bromomaleinowego (patrz wyżej).

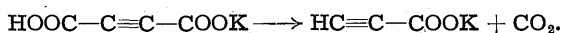
Kwas acetylenodwukarboksylowy krystalizuje z roztworów wodnych z dwoma cząsteczkami wody. Kwas bezwodny topi się w temp. 178—179°. Jest to mocny kwas (zbliżony pod względem mocy do kwasu siarkowego), dający sole obojętne i kwaśne.

Kwas acetylenodwukarboksylowy daje podczas reakcji przyłączania kwasy z wiązaniem podwójnym, o konfiguracji *trans*. Na przykład podczas ostrożnej redukcji powstaje kwas fumarowy; przez przyłączenie jednej cząsteczki chlorowodoru lub bromowodoru otrzymuje się kwas chloro- lub bromofumarowy; przez przyłączenie jednej cząsteczki bromu powstaje kwas dwubromofumarowy; przyłączenie jeszcze

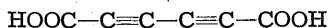
jednej cząsteczki jakiegoś związku prowadzi do kwasu bursztynowego lub podstawionych kwasów bursztynowych.

Ciekawe własności ma *nitryl kwasu acetylenodwukarboksylowego* (podazotek węgla, składający się tylko z węgla i azotu) $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv N$ otrzymany przez M o u r e u g o przez odwodnienie amidu kwasu acetylenodwukarboksylowego. Jest to substancja bardzo lotna, o temp. topn. 20° i temp. wrz. 76° (cyjanek etylenu wrze w temp. 266°). Ma własności łożące i zapach cyjanu. Jego para zapala się już w temp. 125° .

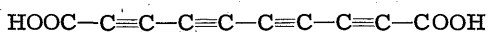
B a y e r otrzymał *kwas poliacetylenowe* — ciekawe ze względu na nagromadzenie wiązań potrójnych — za pomocą następującego szeregu reakcji. Sól kwaśna kwasu acetylenodwukarboksylowego przechodzi podczas ogrzewania w sól *kwasu propiolowego*



Związek miedziawy tej soli $KOOC-C\equiv CCu$ daje podczas utleniania żelazicyjankiem potasowym sól *kwasu dwuacetylenodwukarboksylowego*



z którego za pomocą szeregu analogicznych reakcji można otrzymać *kwas czteroacetylenodwukarboksylowy*



Są to związki bardzo nietrwałe (szczególnie na świetle) i silnie wybuchowe. Podczas wybuchu wydzielają wiele węgla o dużej objętości. Kwas poliacetylenowe i ich sole są bezbarwne pomimo dużego nagromadzenia w nich atomów węgla nie związanych z atomami innych pierwiastków (o barwności związków organicznych patrz t. II).

ZALEŻNOŚĆ POMIEDZY BUDOWĄ I WŁASNOŚCIAMI FIZYCZNYMI

Zgodnie z zasadami teorii budowy chemicznej własności każdego związku określa jego skład, budowa oraz konfiguracja cząsteczek, tj. układ przestrzenny atomów w cząsteczce.

Współczesna nauka o własnościach związków organicznych stanowi rozwinięcie koncepcji Butlerowa o zależności reakcji chemicznych od budowy substancji. Wzór strukturalny, wyrażający budowę związku, daje pojęcie o całej różnorodności reakcji chemicznych substancji. Jednak wszelkie wnioski wysnuwane na podstawie wzoru budowy nie wynikają ze ścisłych praw matematycznych, lecz mają jedynie charakter jakościowy i pozostawiają jeszcze wiele talentowi i intuicji chemika-eksperymentatora.

Własności fizyczne substancji zależą również od ich składu, budowy i konfiguracji cząsteczek. Nieraz już spotykaliśmy się z faktem zależności

własności fizycznych substancji od ich budowy chemicznej. Są to przede wszystkim prawidłowości w zmianie temperatur wrzenia, ciężarów właściwych substancji ciekłych i innych własności fizycznych różnych członów jednego i tego samego szeregu homologicznego, prawidłowości w zmianie temperatur wrzenia różnych izomerów jednych i tych samych członów szeregu homologicznego, prawidłowości w zmianie temperatur wrzenia i ciężarów właściwych przy przejściu od jednego szeregu homologicznego do drugiego itd.

Zmiany własności fizycznych, w odróżnieniu od prawidłowości zmian własności chemicznych, mogą być wyrażone za pomocą ścisłych wielkości liczbowych. Badanie własności fizycznych różnych związków organicznych doprowadziło w wielu przypadkach do znalezienia prawidłowości zmian tych własności zależnych od budowy związku, które można wyrazić za pomocą mniej lub więcej ścisłych wzorów matematycznych. Zagadnienia te wchodzą w zakres wykładów chemii fizycznej.

Tu podamy pewne wiadomości jedynie w bardzo krótkim zarysie, aby wskazać na ważność badań własności fizycznych związków organicznych przy ustalaniu ich budowy.

Prawidłowości dotyczące własności fizycznych mogą być wyrażone w wielu przypadkach za pomocą prostych zależności, jeżeli zastosuje się wielkości molowe, tj. odnoszące się do gramocząsteczki substancji.

Wielkości charakteryzujące własności fizyczne związków wyraża się często w postaci sumy kilku składników odnoszących się do atomów odpowiednich pierwiastków wchodzących w skład danego związku. Stosowanie takich *schematów addycyjnych* — w celu znalezienia ze wzoru budowy związku jego charakterystyki fizykochemicznej — jest więc równoznaczne z założeniem, że atom pierwiastka, wchodząc w skład różnych związków, wnosi zawsze jedną i tę samą część tej wielkości.

Założenie to w stosunku do związków organicznych w najprostszych przypadkach jest bardzo bliskie rzeczywistości (np. wielkości objętości molowej i refrakcji molowej szeregu węglowodorów nasyconych są również addycyjne). Jednak stosując praktycznie takie schematy nie należy zapominać, że ogólnie biorąc wielkości charakterystyczne dla związku nie stanowią sumy wielkości charakterystycznych dla atomów wchodzących w jego skład. W przypadkach bardziej skomplikowanych występują odstępstwa od takich uproszczonych schematów i podczas obliczeń należy wprowadzać poprawki *konstytucyjne* (tj. uwarunkowane osobliwościami budowy). Na przykład przy obliczaniu refrakcji molowej węglowodorów dienowych, oprócz poprawek (inkrementów) na wiązanie podwójne, należy jeszcze wprowadzać rozmaite poprawki, zależne od wzajemnego położenia wiązań podwójnych.

Ciepła spalania* homologów o budowie normalnej

Węglowodory nasycone			Alkohole nasycone			Kwasy tłuszczowe		
wzór	ciepło spalania kcal/mol	różnica kcal/mol	wzór	ciepło spalania kcal/mol	różnica kcal/mol	wzór	ciepło spalania kcal/mol	różnica kcal/mol
CH_4	212,8		CH_3OH	182,6		HCOOH	59,0	
C_2H_6	372,8	160,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	336,8	154,2	$\text{CH}_3\text{—COOH}$	213,3	154,3
C_3H_8	530,6	157,8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	493,2	156,4	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$	367,9	154,6
C_4H_{10}	687,9	157,3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	649,9	156,7	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—COOH}$	522,7	154,8
C_5H_{12}	845,3	157,4	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	806,7	156,8	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—COOH}$	676,7	154,0
C_6H_{14}	1001,6	156,3	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	963,6	156,9			
C_7H_{16}	1158,2	156,6	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	1120,6	157,0			
C_8H_{18}	1314,6	156,4	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	1277,6	157,0			

* Ciepła spalania węglowodorów i alkoholi podane są według najnowszych danych (R o s s i n i). Dane dla kwasów są dawniejsze.

Dla ciepła spalania substancji organicznych nie znaleziono jeszcze jakiegoś ogólnego wyrażenia, obejmującego wszystkie oddzielne prawidłowości, zaobserwowane w poszczególnych klasach związków organicznych. Natomiast w granicach jednego szeregu homologicznego istnieją prawidłowości, które znajdują bardzo dokładne potwierdzenie w wynikach doświadczeń.

Najbardziej ogólna prawidłowość polega na tym, że różnica molowego ciepła spalania dwu najbliższych homologów o budowie normalnej, odpowiadająca różnicy homologicznej CH_2 , stanowi wielkość stałą i wynosi przeciętnie 157 kcal (patrz tabl. 24).

Najnowsze metody pozwalają na oznaczanie ciepła spalania z tak dużą dokładnością, że obecnie można już sądzić o różnicy ciepła tworzenia wielu związków izomerycznych (patrz tabl. 25).

Tablica 25*

Ciepła tworzenia izomerów

Węglowodór	Wzór	Ciepło tworzenia kcal/mol	Różnica kcal/mol
Butan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1044,8	1,6
Izobutan	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_3$	1046,4	
Pentan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1277,8	1,9
Izopentan	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1279,7	
Czterometylometan	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	1282,7	3,0
Buten-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	911,9	1,7
Buten-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \text{cis} \end{array}$	913,6	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{trans} \end{array}$	914,6	
Izobutylen	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	915,9	1,3

Przy obliczeniach (oczywiście przybliżonych) można założyć, że ciepło tworzenia cząsteczki złożonej składa się w sposób addycyjny z ciepła (energii) tworzenia wszystkich wiązań znajdujących się w cząsteczce. Jeżeli np. ciepło tworzenia metanu z pierwiastków w stanie normalnym wynosi 342,24 kcal/mol, to przeciętna energia każdego z czterech wiązań $\text{C}-\text{H}$ stanowi 1/4 tej wielkości, czyli 85,56 kcal. W ten sposób można obliczyć energię szeregu wiązań (lub ugrupowań wiązań) i posługując się otrzymanymi wielkościami obliczać ciepła tworzenia różnych związków.

Ciepła tworzenia związków organicznych obliczone na podstawie tych wielkości dają dość dobre wyniki, z wyjątkiem obliczeń dla początkowych członów szeregów homologicznych. Podczas obliczeń należy również uwzględniać zwiększenie ciepła tworzenia izomerów bardziej rozgałęzionych (i bardziej symetrycznych). W tablicy 26 podane są energie różnych wiązań.

Tablica 26

Energie wiązań*

Wiązanie	Energia wiązania w kcal	Wiązanie	Energia wiązania w kcal
C—C	62,77	C≡N w:	
C=C	101,16	HCN	146
C≡C w:		nitrylach	149
acetylenie	128,15	izonitrylach	139
homologach		C—F	~ 104
acetylenu	> 128	C—Cl	70
C—H	85,56	C—Br	57
C—O	75	C—J	43
C=O w:		C—S	54
aldehydach	~ 150	C=S	107,5
CH ₂ O	144	O—H	110
ketonach	155 — 157	S—H	82
	~ 360	N—N	27 ± 3
HCOOH	348	N=N	~ 80
	327	N—H w NH ₃	83
mrówczanach	313	N—O	~ 61
C—N	53,5	N=O	~ 108
C=N	~ 84		169—186

* Ciepło sublimowania diamentu przyjęto równe 124,4 kcal/mol.

OBJĘTOŚCI MOŁOWE I CIĘŻARY WŁAŚCIWE

Prawidłowość zmiany ciężaru właściwego wraz ze zmianą składu i budowy związków organicznych można najprościej wyrazić posługując się objętością molową substancji $V_M = \frac{M}{d}$ (d — ciężar właściwy, M — ciężar cząsteczkowy substancji).

Już K o p p (1855) stwierdził, że objętość molową ciekłych substancji organicznych w *temperaturze wrzenia* można obliczyć z ich składu. Jeżeli w cząsteczce substancji nie zawierającej wiązań wielokrotnych pomiędzy atomami węgla znajduje się c atomów węgla, o_1 atomów tlenu karbonylowego (z wiązaniem podwójnym pomiędzy węglem i tlenem), o_2 atomów tlenu połączonych z innymi atomami za pomocą wiązań pojedynczych, h atomów wodoru, k atomów chloru, b atomów bromu, j atomów jodu, s atomów siarki, to objętość molową cieczy w temperaturze wrzenia można wyliczyć ze wzoru empirycznego

$$V_M = 11,0c + 12,2o_1 + 7,8o_2 + 5,5h + 22,8k + 27,8b + 37,5j + 22,63s.$$

Jakkolwiek jest to tylko wzór przybliżony (niezgodność z doświadczeniem wynosi niekiedy kilka procent), to daje jednak możliwość obliczenia objętości molowej, a więc i ciężaru właściwego substancji ze wzoru budowy. Na przykład dla acetonu w temperaturze wrzenia $V_M = 77,5$, a ze wzoru Koppa

$$\begin{array}{r} 3c = 33,0 \\ o_1 = 12,2 \\ 6h = 33,0 \\ \hline V_M = 78,2 \end{array}$$

Wiązanie podwójne pomiędzy atomami węgla wywiera również wpływ na wielkość objętości molowej.

Ciężary właściwe zmieniają się bardzo prawidłowo wraz z pewnymi zmianami w składzie i budowie substancji organicznych. Prawidłowości zaobserwowane podczas tych zmian pozwalają niekiedy na dokonanie wyboru pomiędzy wzorami strukturalnymi substancji izomerycznych, kiedy znane są jedynie ich ciężary właściwe, np. w przypadku *cis*- i *trans*-dwupodstawionych związków pierścieniowych.

REFRAKCJA MOŁOWA (CZĄSTECZKOWA)

Prawidłowość zmiany współczynnika załamania w zależności od składu i budowy substancji należy do najlepiej opracowanych i najważniejszych wielkości charakterystycznych w badaniach substancji organicznych. Współczynnik załamania jest jedną ze stałych dobrze charakteryzujących czystość i indywidualność ciekłych substancji organicznych.

Bardzo ważną okolicznością jest to, że wzór na refrakcję właściwą, czyli wzór Lorentza — Lorenza

$$R = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d},$$

(w którym n — wyznaczony współczynnik załamania, a d — ciężar właściwy substancji w tej samej temperaturze) pozwala obliczyć wielkość re-

frakcji właściwej R , niezależnej od temperatury, ciśnienia i stanu skupienia substancji. Refrakcja właściwa okazuje się miarą rzeczywistej objętości cząsteczki. Iloczyn $R \cdot M$ nazywa się *refrakcją molową* lub *cząsteczkową*.

Z badań Landolta, Brühla i Kannonikowa wynika, że refrakcję cząsteczkową substancji organicznych, podobnie jak i objętość cząsteczkową, można wyrazić za pomocą sumy wielkości refrakcji atomowych, które zmieniają się o określoną wielkość w zależności od charakteru wiązań pomiędzy atomami. Na przykład refrakcja atomowa węgla, jeżeli atom węgla związany jest z innymi atomami tylko wiązaniami pojedynczymi, wynosi (dla żółtej linii D sodu) 2,418. Jeżeli natomiast atom ten związany jest z innym atomem węgla wiązaniem wielokrotnym, to refrakcja zwiększa się o określoną wielkość. Jeżeli w cząsteczce występują wiązania wielokrotne, to do refrakcji cząsteczkowej, obliczonej na podstawie refrakcji atomowych, należy dodać poprawkę (tzw. *inkrement*) na każde wiązanie wielokrotne. Inkrement refrakcji cząsteczkowej wiązania potrójnego jest większy aniżeli podwójnego.

Refrakcję oznacza się najczęściej dla żółtej linii D sodu; bardzo często oznacza się ją również dla linii H_{α} , H_{β} i H_{γ} wodoru. Najbardziej dokładne wielkości refrakcji podali Roth i Eisenlohr (tabl. 27).

Tablica 27

Refrakcje atomowe

Pierwiastek	Refrakcja atomowa				$H_{\gamma} - H_{\alpha}$
	dla linii D sodu	dla linii wodoru			
		H_{α}	H_{β}	H_{γ}	
Węgiel z wiązaniami pojedynczymi	2,418	2,413	2,438	2,466	0,056
Wodór	1,100	1,092	1,115	1,122	0,029
Tlen					
w grupie hydroksylowej	1,525	1,522	1,531	1,541	0,015
w eterach	1,643	1,639	1,649	1,662	0,019
w grupie karbonylowej	2,211	2,189	2,247	2,267	0,078
Azot					
w aminach alifatycznych:					
pierwszorzędowych	2,322	2,309	2,368	2,397	0,086
drugorzędowych	2,499	2,475	2,561	2,603	0,119
trzeciorzędowych	2,840	2,807	2,940	3,000	0,186
w nitylach	3,070	3,054	3,108	3,129	0,065
w imidach ($-N=C$)	3,776	3,740	3,847	3,962	0,220
Chlor	5,967	5,933	6,043	6,101	0,168
Brom	8,865	8,803	8,999	9,152	0,340
Jod	13,900	13,757	14,224	14,521	0,775
Inkrement wiązania podwójnego	1,733	1,686	1,824	1,893	0,200
Inkrement wiązania potrójnego	2,398	2,328	2,506	2,538	0,171

Wielkości refrakcji atomowych i grupowych dla linii D sodu oznaczone przez innych autorów:

Fluor	1,00—1,08
Grupa nadtlenkowa ($-\text{O}-\text{O}-$)	4,04
Grupy zawierające siarkę	
siarka w siarczках ($-\text{S}-$)	8,07
grupa sulfinylowa ($-\text{SO}-$)	8,59
grupa sulfonylowa ($-\text{SO}_2-$)	8,61
grupa ($-\text{SO}_4-$) w siarczanach dwualkilowych	11,10
Fosfor	
w estrach kwasu fosforowego	3,75
w estrach kwasów fosfinowych	4,27
w estrach kwasu fosforowego	7,04
w fosfinach	9,14

Wielkość $H_\gamma - H_\alpha$, zwana *dyspersją cząsteczkową światła*, jest również wielkością charakterystyczną dla ustalenia składu i budowy związków organicznych.

Wiele wartości refrakcji atomowych zachowuje stałość w rozmaitych klasach związków organicznych. Wskutek tego często porównanie znalezionej refrakcji cząsteczkowej związku, którego skład i ciężar cząsteczkowy są znane, z refrakcją cząsteczkową obliczoną z refrakcji atomowych daje pojęcie o budowie związku. W tym celu wystarcza tylko oznaczyć współczynnik załamania* i ciężar właściwy substancji.

Z doświadczeń wynika, że inkreментy wiązań wielokrotnych nie zawsze zachowują stałe wartości. Stosunkowo niewielkie zmiany budowy (przesunięcie wiązań podwójnych w stosunku do siebie) mogą spowodować zmiany tych inkrementów, zwane *egzaltacją*. Egzaltację refrakcji cząsteczkowej wywołuje np. obecność w cząsteczce sprzężonych wiązań wielokrotnych.

Refrakcję właściwą i cząsteczkową substancji stałych można oznaczać w roztworach, posługując się wzorem

$$R_x = R_r \frac{100}{C} - R \frac{100 - C}{C},$$

w którym

R_x — poszukiwana refrakcja właściwa substancji rozpuszczonej,

C — zawartość procentowa tej substancji w roztworze,

R_r i R — refrakcja właściwa roztworu i czystego rozpuszczalnika.

Refrakcję cząsteczkową oblicza się mnożąc znaną refrakcję właściwą substancji stałej przez jej ciężar cząsteczkowy.

* Sposoby oznaczania są opisane w podręcznikach fizyki i chemii fizycznej.

SKRĘCALNOŚĆ MAGNETYCZNA PŁASZCZYZNY POLARYZACJI

Wszystkie ciała przezroczyste umieszczone w polu magnetycznym nabierają czasowej zdolności, skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, dopóki istnieje to pole. Zdolność tę badał szczegółowo Perflin (od 1882 r.). *Magnetyczną skręcalnością właściwą* nazwano stosunek wielkości skręcania płaszczyzny polaryzacji przez słup danej substancji do skręcenia wywołanego przez słup wody, pod warunkiem, że długości obydwu słupów są odwrotnie proporcjonalne do ciężarów właściwych. Jeżeli ω oznacza kąt skręcania płaszczyzny polaryzacji przez substancję o ciężarze właściwym d , w postaci słupa o długości l , a ω_0 , l_0 i d_0 — odpowiednie wielkości dla wody w tej samej temperaturze, to magnetyczną skręcalność właściwą r wyraża wzór

$$r = \frac{\omega l_0 d_0}{\omega_0 l d}.$$

Magnetyczną skręcalnością cząsteczkową nazywa się stosunek skręcań słupów cieczy, wziętych w stosunku molowym

$$S = \frac{M}{18} r = \frac{M \omega l_0 d_0}{18 \omega_0 l d}.$$

Innymi słowy *magnetyczną skręcalność cząsteczkową* wody przyjmuje się za jedność.

T a b l i c a 28

Stałe S do obliczania magnetycznej skręcalności cząsteczkowej płaszczyzny polaryzacji według wzoru $S + n \cdot 1,023$

Klasa związków	Szereg homologiczny	S
Węglowodory	$C_n H_{2n+2}$	0,808
Alkohole	$C_n H_{2n+1} OH$	0,699
Aldehydy	$C_n H_{2n} O$	0,261
Ketony	$C_n H_{2n} O$	0,375
Kwasy	$C_n H_{2n} O_2$	0,393
Halogenki alkilów:		
chlorki	$C_n H_{2n+1} Cl$	1,988
bromki	$C_n H_{2n+1} Br$	3,816
jodki	$C_n H_{2n+1} J$	8,011

Badania skręcalności magnetycznej substancji należących do rozmaitych klas wykazały, że w granicach każdego szeregu homologicznego

można wyrazić skręcalność magnetyczną wzorem: $S + n \cdot 1,023$, w którym n jest liczbą atomów węgla w cząsteczce, a S — stałą, mającą określoną wielkość dla każdego szeregu homologicznego. Prawidłowości tej nie można zaobserwować w stosunku do dwu pierwszych członów każdego szeregu homologicznego (np. w szeregu kwasów nasyconych — dla kwasu mrówkowego i octowego). Magnetyczne skręcalności cząsteczkowe dla pewnych szeregów homologicznych związków nasyconych można obliczyć na podstawie danych z tablicy 28.

W podobny sposób można obliczyć wielkość magnetycznej skręcalności cząsteczkowej i dla innych klas substancji organicznych.

NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE I PARACHORA

Spośród licznych prób mających na celu znalezienie wielkości, która by charakteryzowała zależność między budową cząsteczki i napięciem powierzchniowym, zasługują na uwagę prace Sugdena (1924). Dowiódł on, że stała c równania podanego przez Baczynskiego (1921)

$$\sigma = c(d - \delta)^4,$$

wyrażającego zależność między napięciem powierzchniowym cieczy σ , jej gęstością d i gęstością jej pary δ , jest wielkością addytywną, zależną od elementów budowy cząsteczki substancji. Wielkość $Mc^{1/4}$ Sugden nazwał parachorą P

$$P = \frac{M \cdot \sigma^{1/4}}{d - \delta}.$$

W temperaturach niewysokich, kiedy gęstość substancji ciekłych jest bardzo duża w porównaniu z gęstością ich pary, wyraz $\frac{M}{d - \delta}$ zamienia się na $\frac{M}{d}$. Zatem w tych warunkach parachora P stanowi miarę objętości molowych cieczy w temperaturach, w których ciecze mają jednakowe napięcie powierzchniowe. Podobnie jak wielkości refrakcji atomowych (str. 480) zostały obliczone wielkości parachor atomowych i inkrementów wiązań wielokrotnych, pierścieni itd., których zsumowanie daje wielkości parachor cząsteczkowych.

Ponieważ wielkość δ w porównaniu z d jest dla cieczy bardzo mała i można ją pominąć, zwykle posługujemy się wyrażeniem

$$P = \frac{M \cdot \sigma^{1/4}}{d}.$$

Poniżej podane są parachory elementów strukturowych:

Węgiel	9,2	Jod	90
Wodór		Bor	21,5
przy węglu	15,4	Krzem	31,0
przy tlenie	10,0	Cyna	64,5
przy azocie	12,5	Rtęć	69,0
Grupa CH ₃	40,0	Inkrement wiązań:	
Tlen	20,0	podwójnego (homeo-	
w nadtlenkach	21,3	polarnego)	+19
Azot	17,5	potrójnego	+38
Fosfor	40,5	semipolarnego	
Arsen	54	(np. S→O, N→O)	0
Antymon	68	Inkrement pierścieni:	
Siarka	50	3-członowego	+12,5
Selen	63	4-członowego	+ 6
Fluor	25,5	5-członowego	+ 3
Chlór	55	6-członowego	+ 0,8
Brom	69	7-członowego	— 4

U w a g a. Przyłączenie dwu lub więcej grup ujemnych X (Cl, CN, COOR, OR itp.) do jednego i tego samego atomu (węgla, azotu, siarki...) zmniejsza parachorę, przeciętnie: w przypadku —CHX₂ o 3 jednostki, dla —CX₃ o 6 jednostek i dla CX₄ o 9 jednostek.

Przykłady obliczania parachor:

$$\text{C}_4\text{H}_{10} \quad P = 9,2 \cdot 4 + 15,4 \cdot 10 = 190,8 \text{ (doświadcz. 190,3)}$$

$$\text{CHCl}_3 \quad P = 9,2 + 15,4 + 55 \cdot 3 - 6 = 183,6 \text{ (doświadcz. 183,4)}$$

$$\text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH} \quad P = 55 + 9,2 \cdot 2 + 15,4 \cdot 2 + 20 \cdot 2 + 10 + 19 - 6 = 167,2 \text{ (doświadcz. 168,3)}$$

Parachory można oznaczać dla substancji stałych w roztworach, posługując się wzorami:

$$P = \frac{P_m - P_0(1 - x)}{x},$$

$$P_m = [M_0(1 - x) + Mx] \cdot \frac{\sigma^{1/4}}{d},$$

w których

σ i d — wielkości oznaczone doświadczalnie dla roztworu,

P_m — znaleziona parachora roztworu,

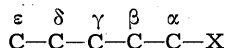
M_0 i P_0 — ciężar cząsteczkowy i parachora czystego rozpuszczalnika,

M i x — ciężar cząsteczkowy i ułamek molowy badanej substancji rozpuszczonej.

ZWIĄZKI O FUNKCJI MIESZANEJ

Do związków o funkcji mieszanej należą takie pochodne węglowodorów, w których atomy wodoru są podstawione przez dwa, lub więcej, niejednakowe atomy lub rodniki (str. 64). Z takimi połączeniami spotykaliśmy się już nieraz podczas rozpatrywania sposobów otrzymywania oraz reakcji chemicznych związków należących do różnych klas. Rozpatrzmy tu systematycznie jedynie najważniejsze klasy takich związków.

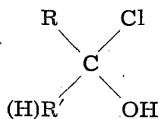
W słownictwie związków o funkcji mieszanej wskazuje się położenie podstawników przez oznaczenie, za pomocą liczb, położenia w łańcuchu węglowym tych atomów, przy których znajdują się podstawiające rodniki. Bardzo często stosuje się jednak również oznaczanie miejsca atomu węgla, przy którym znajduje się drugi rodnik, za pomocą liter alfabetu greckiego; w tym przypadku zaczyna się liczyć od tego atomu węgla, przy którym znajduje się pierwszy podstawnik:



ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE CHLOROWIEC I TLEN

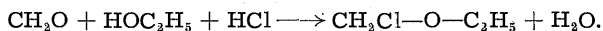
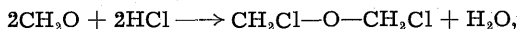
Chlorowcoalkohole i chlorowcoetery

Pochodne chlorowcowe alkoholi typu

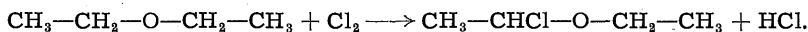


w których grupa hydroksylowa i chlorowiec znajdują się przy jednym i tym samym atomie węgla, są równie nietrwałe, jak i alkohole dwuwodorotlenowe o budowie $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})_2$. Rozkładają się one na chlorowcowodór i aldehyd lub keton.

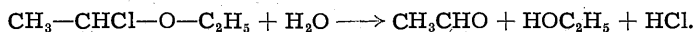
Etery wywodzące się z takich chlorowcoalkoholi można otrzymać przez nasycanie chlorowcowodorem aldehydów lub mieszaniny aldehydu z alkoholem:



Chlorowcoetery o takiej budowie można otrzymać również przez działanie chlorowców na etery



Niższe chlorowcoetery tego typu są cieczami o drażniącym zapachu, dymiącymi na powietrzu; z wodą w nadmiarze dają reakcję odwrotną do reakcji ich powstawania z mieszaniny aldehydu i alkoholu

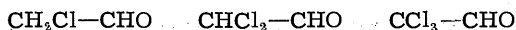


Chlorowcoalkoholami mającymi grupy hydroksylowe i atomy chlorowca przy różnych atomach węgla są chlorowcohydryny alkoholi wielowodorotlenowych (str. 432 i str. 435). Na skutek obecności chlorowca oraz grupy hydroksylowej chlorowcohydryny mają typowe własności chemiczne zarówno halogenków alkilów, jak i alkoholi nasyconych.

Chlorowcoaldehydy i chlorowcoketony

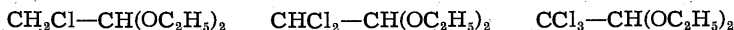
Sposoby otrzymywania. Chlorowcoaldehydy i chlorowcoketony można otrzymać następującymi sposobami:

1. Bezpośrednie działanie chlorowców na aldehydy i ketony. Zastąpienie atomów wodoru przez atomy chlorowca następuje w pozycji α w stosunku do grupy karbonylowej. Aldehyd octowy pod działaniem chloru może dać trzy produkty podstawienia wodoru przez chlorowiec:



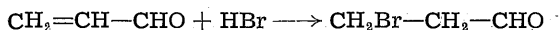
Aceton chlorowany w różnych warunkach daje następujące produkty: jednchloroaceton $\text{CH}_2\text{Cl—CO—CH}_3$; dwuchloroacetony $\text{CHCl}_2\text{—CO—CH}_3$ i $\text{CH}_2\text{Cl—CO—CH}_2\text{Cl}$ (niewiele); trójchloroacetony $\text{CCl}_3\text{—CO—CH}_3$ i $\text{CHCl}_2\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$; czterochloroaceton $\text{CCl}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$.

Ponieważ alkohole pierwszo- i drugorzędowe pod działaniem chloru przede wszystkim utleniają się na aldehydy i ketony (str. 185 i str. 201), przeto chlorowane aldehydy i ketony powstają również pod działaniem chloru na odpowiednie alkohole, przy czym chloroaldehydy tworzą zazwyczaj w tych warunkach acetale, np.:



Analogicznie zachowuje się brom i jod.

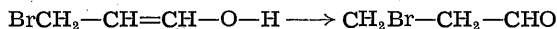
2. Przyłączenie chlorowców lub chlorowcowodorów do aldehydów i ketonów nienasyconych. Podczas przyłączania chlorowcowodorów do wiązania podwójnego znajdującego się w pozycji 1,2 w stosunku do grupy karbonylowej powstają β -chlorowcopodstawione aldehydy i ketony, np.



Prawdopodobnie początkowo zachodzi przyłączenie chlorowcowodoru do układu sprzężonych wiązań podwójnych w pozycji 1,4. Oczywiście atom wodoru przyłącza się do atomu tlenu

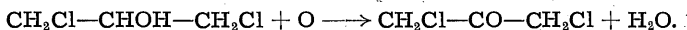


po czym powstały alkohol nienasycony przegrupowuje się na aldehyd

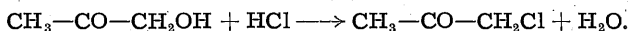


Wyjaśnia to przyłączenie bromowodoru niezgodne z regułą Markownikowa.

3. Utlenienie chlorowcohydryn alkoholi wielowodorotlenowych



4. Działanie kwasami chlorowcowodorowymi na hydroksyaldehydy i hydroksyketony



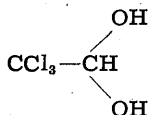
Własności. Chlorowcoaldehydy i chlorowcoketony dają reakcje właściwe zarówno dla chlorowcoalkanów, jak i dla aldehydów i ketonów. Niższe chlorowcoaldehydy i chlorowcoketony są cieczami działającymi bardzo silnie na błony śluzowe (podczas pierwszej wojny światowej były stosowane jako chemiczne środki bojowe).

Na uwagę zasługuje łatwość, z jaką rozrywa się pod działaniem alkaliów wiązanie między grupą karbonylową i sąsiednimi atomami węgla, która cechuje trójchlorowcopodstawione w położeniu α . Jak wiadomo, powstają wtedy trójchlorowcopochodne metanu (str. 185).

Chloral (aldehyd trójchlorooctowy) CCl_3-CHO jest najważniejszym przedstawicielem chlorowcoaldehydów. Otrzymał go w 1832 r. Liebig przez działanie chlorem na alkohol etylowy. Reakcję tę stosuje się również obecnie w celu przemysłowego otrzymania chloralu. Z masy reakcyjnej, zawierającej chloral oraz jego acetal (trójchloroacetal), wydziela się chloral przez działanie stężonym kwasem siarkowym.

Chloral jest cieczą bezbarwną, oleistą, o ostrym zapachu. Wrze w temp. 98° i ma gęstość 1,512 (w 20°). Chloral łatwo polimeryzuje na stały i bezpostaciowy polimer, zwany *metachloralem*, który depolimeryzuje podczas ogrzewania na chloral jednocząsteczkowy. Chloral nie miesza się z wodą, lecz podczas dodawania doń wody zachodzi rozgrzewanie się i powstaje stały produkt przyłączenia (temp. topn. 57°), zwany *hydratem chloralu*. Hydrat chloralu ma jedynie słaby zapach. Ponieważ hydrat chloralu daje nie wszystkie reakcje charakterystyczne dla aldehydów, np.

nie daje zabarwienia z kwasem fuksynosiarkawym, przypisuje mu się budowę

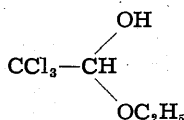


Hydrat chloralu stanowi rzadki przykład glikolu z dwoma grupami hydroksylowymi przy jednym atomie węgla.

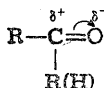
Inne reakcje przebiegają z hydratami chloralu tak samo, jak i z aldehydami. Na przykład hydrat chloralu poddany utlenieniu za pomocą kwasu azotowego daje kwas tróchlorooctowy CCl_3-COOH ; tworzy połączenie krystaliczne z kwaśnym siarczynem; redukuje amoniakalny roztwór tlenku srebra z wytworzeniem lustra srebrnego itd.

Pod wpływem stężonego kwasu siarkowego hydrat chloralu traci wodę i tworzy bezwodny chloral; ogrzewany do wrzenia również rozkłada się na chloral i wodę.

Chloral łączy się z alkoholem tworząc alkoholat chloralu, któremu przypisuje się budowę półacetalową

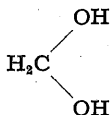


Zdolność chloralu do reagowania z wodą z wytworzeniem hydratu chloralu można wyjaśnić w następujący sposób. Jak wiadomo, karbonylowy atom węgla w aldehydach i ketonach ma pewien ładunek dodatni



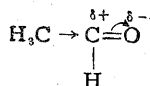
Takie spolaryzowanie grupy karbonylowej powoduje możliwość przyłączenia do jej atomu węgla grupy cyjankowej CN^- z kwasu cyjanowodorowego, grupy aminowej z amoniaku i pewnych innych reagentów nukleofilowych.

Woda jest słabym odczynnikiem nukleofilowym (w porównaniu np. z amoniakiem) i zazwyczaj ładunek dodatni węgla karbonylowego nie jest dostatecznie duży, aby związek karbonylowy reagował z wodą. Jednak aldehyd mrówkowy reaguje z wodą i w roztworach wodnych istnieje (częściowo) w postaci hydratu

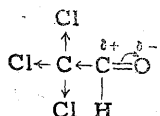


Można to wyjaśnić w ten sposób, że ładunek dodatni węgla karbonylowego cząsteczki aldehydu mrówkowego jest cokolwiek większy niż u jego homologów, u któ-

rych ten dodatni ładunek jest zmniejszony na skutek efektu indukcyjnego grup alkilowych, odpychających elektrony w kierunku węgla karbonylowego, np.

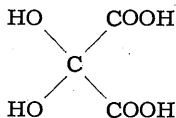


W związkach karbonylowych podstawionych przez chlorowce w pozycji α , a w szczególności w chloralu, grupa karbonylowa jest znacznie bardziej podatna do reakcji z odczynnikami nukleofilowymi, gdyż na skutek przesunięcia indukcyjnego par elektronowych od grupy karbonylowej ku atomom chlorowca zwiększa się ładunek dodatni karbonylowego atomu węgla

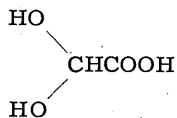


Wskutek tego nawet taki słaby odczynnik nukleofilowy, jakim jest woda, może łatwo zaatakować grupę karbonylową chloralu, z wytworzeniem hydratu chloralu.

Analogicznie można wytłumaczyć tworzenie się hydratów kwasu mezoksalowego (str. 539)

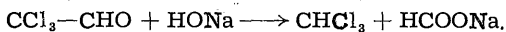


i kwasu glioksalowego (str. 525)



W powyższych przypadkach elektrony przesuwają się od karbonylowego atomu węgla w kierunku grup karboksylowych.

Pod działaniem wodnych roztworów alkaliów chloral rozkłada się już w zwykłej temperaturze na chloroform i sól kwasu mrówkowego



Nagromadzenie grup ujemnych przy jednym z atomów węgla w chloralu osłabia wiązanie między tym atomem a sąsiednim atomem węgla. Stanowi to przyczynę małej trwałości produktów pełnego chlorowania wyższych węglowodorów parafinowych. Podobnie tłumaczy się również nietrwałość kwasu nitrooctowego, który rozkłada się łatwo na nitrometan i CO_2 (str. 251).

Chloral (zwykle w postaci hydratu) jest silnym środkiem narkotycznym, który dawniej był szeroko stosowany. Obecnie jednak, ze względu na szkodliwe uboczne działanie na serce, zastosowanie jego w lecznictwie bardzo się zmniejszyło.

Libreich, który w r. 1869 wprowadził chloral jako środek narkotyczny, zakładał, że istnieje możliwość powstawania z niego w organizmie chloroformu. Okazało się jednak, że chloral wcale nie wytwarza w organizmie chloroformu, lecz redukuje się na odpowiedni alkohol pierwszorzędowy $\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ (alkohol trójchloroetylowy). Ten ostatni tworzy z tzw. kwasem glikuronowym $\text{CHO—(CHOH)}_4\text{—COOH}$, produktem utlenienia glikozy, kwas urochloralowy $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Cl}_3$ (z wydzieleniem wody), który wydalany jest z moczem.

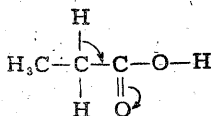
Chlorowcokwasy

Sposoby otrzymywania

1. Działanie chlorowców na kwasy tłuszczowe. Chlorowcokwasy można otrzymać przez bezpośrednie działanie chlorem lub bromem (również jodem w obecności kwasu jodowego lub chlorku jodu) na kwasy tłuszczowe. Same kwasy reagują jednak z chlorowcami niezbyt łatwo. O wiele łatwiej działają chlorowce na bezwodniki, a szczególnie na halogenki kwasów. Reakcję tę stosuje się zazwyczaj do otrzymywania bromokwasów. W tym celu do kwasu dodaje się czerwonego fosforu i następnie powoli, lekko ogrzewając, wprowadza się brom; powstają bromki bromokwasów (metoda Zjelinskiego — Hella — Volharda). W tych warunkach podstawieniu ulegają jedynie atomy wodoru znajdujące się w pozycji α w stosunku do grupy karboksylowej: np. kwas propionowy daje tylko bromki kwasów $\text{CH}_3\text{CHBr—COBr}$ i $\text{CH}_3\text{—CBr}_2\text{—COBr}$, kwas izomasłowy — tylko $(\text{CH}_3)_2\text{CBr—COBr}$. W kwasie trójmetylooctowym $(\text{CH}_3)_3\text{C—COOH}$ nie można wcale podstawić wodoru bromem.

Fakt, że zastąpienie wodoru chlorowcem zachodzi przy atomie węgla α , tłumaczy się takim samym wzajemnym wpływem atomów, jaki powoduje ruchliwość atomów wodoru przy atomach węgla w ketonach i aldehydach podczas reakcji aldolizacji i kondensacji. Pod wpływem atomu tlenu grupy karbonylowej w kwasach karboksylowych i ich pochodnych powstaje tendencja do przesunięcia zagęszczenia chmury elektronowej w kierunku atomu tlenu tej grupy.

Przesunięcie to wywołuje osłabienie wiązania C—H przy atomie węgla α



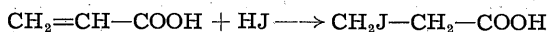
Na skutek znacznego zmniejszenia wpływu indukcyjnego wzdłuż łańcucha węglowego osłabienie wiązania C—H przy β -atomach węgla nie wystarcza już, aby atomy wodoru w położeniu β mogły być zastąpione przez atomy chlorowców tak samo łatwo, jak atomy wodoru w położeniu α .

Wzmocnienie takiego wpływu w razie obecności dwu ugrupowań karbonylowych, jak np. w przypadku β -dwuketonów i pochodnych kwasów β -ketonokarboksylowych

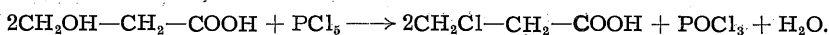
itp., może doprowadzić nawet do przesunięcia atomu wodoru grupy metylenowej — znajdującej się pomiędzy karbonyłami — do tlenu jednej z grup karbonylowych, tj. do tautomerii keto-enolowej (str. 531):

Jeżeli działa się chlorem na roztwory chlorków kwasowych w czterochloroku węgla w bezpośrednim świetle słonecznym, to na odwrót powstają głównie chlorki kwasowe podstawione chlorem w pozycji β , np. z chlorku propionylu $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COCl}$ otrzymuje się chlorek kwasu β -chloropropionowego $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—COCl}$.

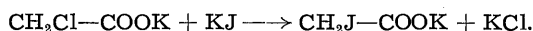
2. Przyłączenie chlorowców lub chlorowcowodorów do kwasów nienasyconych. Przez przyłączenie chlorowcowodoru do kwasów α,β - lub β,γ -nienasyconych powstają odpowiednie kwasy β - i γ -podstawione (str. 410), np.



3. Działanie halogenków fosforu na hydroksykwasy, np.



4. Działanie jodku potasowego na chlorowcokwas. Kwasy jodopodstawione powstają łatwo przez działanie jodku potasowego na chlorowcokwas



Własności. Chlorowcokwasy dają wszystkie reakcje kwasów karboksylowych. Tworzą więc sole, estry, chlorki, bezwodniki, amidy i in. Jak widać z poniższych danych (patrz również str. 126), wprowadzenie chlorowca do cząsteczki kwasu zwiększa jego moc. Wpływ ten zmniejsza się od fluoru do jodu.

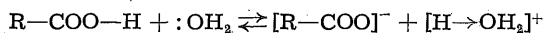
	$K \cdot 10^4$		$K \cdot 10^4$
Kwas octowy	0,176	Kwas jednofluorooctowy	21,0
Kwas jednochlorooctowy	14	Kwas jednochlorooctowy	14
Kwas dwuchlorooctowy	332	Kwas jednobromooctowy	13,8
Kwas trójchlorooctowy	2000	Kwas jednojodooctowy	7,5

Wpływ chlorowca na moc kwasu jest tym mniejszy, im bardziej oddalony jest chlorowec w łańcuchu węglowym od grupy karboksylowej.

	$K \cdot 10^4$		$K \cdot 10^4$
Kwas α -chloromasłowy	14,0	Kwas jednochlorooctowy	14
Kwas β -chloromasłowy	0,89	Kwas β -chloropropionowy	0,85
Kwas γ -chloromasłowy	0,26	Kwas γ -chloromasłowy	0,26
Kwas masłowy	0,155	Kwas δ -chlorowalerianowy	0,2

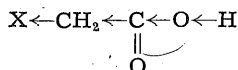
Grupa karboksylowa wpływa ze swej strony na aktywność atomu chlorowca, i to w różnym stopniu zależnie od położenia chlorowca w stosunku do karboksylu.

Dysocjacja kwasów karboksylowych polega na odwracalnym odrywaniu protonu (jądra atomu wodoru) od grupy karboksylowej pod wpływem rozpuszczalnika (wody)



Stopień dysocjacji jest tym większy, im słabsze jest wiązanie między protonem i resztą kwasową.

Wprowadzenie do rodnika karboksylowego chlorowca, w szczególności chloru, wywołuje osłabienie wiązania między protonem i resztą kwasową: chlorowcokwasy, jak się okazuje, są kwasami mocniejszymi od kwasów niepodstawionych. Tłumaczymy to charakterem polarnym wiązania C—Cl w podstawionym rodniku kwasowym. Wskutek tego np. w kwasie chlorooctowym para elektronów wiążąca atom węgla grupy CH_2Cl z atomem węgla grupy karbonylowej jest cokolwiek przesunięta w kierunku atomu chloru. Takie przesunięcie wywołuje z kolei przesunięcie elektronów wiążących ten atom węgla z atomem tlenu, w wyniku czego osłabia się wiązanie protonu z atomem tlenu. Takie kolejne przesunięcie zagęszczenia chmury elektronowej w kierunku podstawnika elektroujemnego (ujemny efekt indukcyjny str. 125).

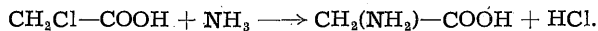
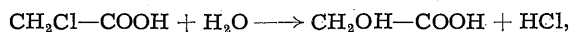


prowadzi do zwiększenia mocy chlorowcokwasów.

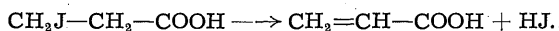
W razie wielokrotnego podstawiania wodoru przez chlorowiec efekty indukcyjne nie ulegają zwykłemu zsumowaniu, lecz wzmacniają się wzajemnie (widać to z porównania stałych dysocjacji kwasów: jednochloro-, dwuchloro- i trójklorooctowego).

Wpływ indukcyjny ulega dość szybkiemu osłabieniu wzdłuż łańcucha wiązań pojedynczych pomiędzy atomami węgla i poza czwartym węglem w łańcuchu (odległość większa od 6 Å) nie daje się zauważyć.

Atom chlorowca w α -chlorowcokwasach jest nadzwyczaj podatny do reakcji wymiany:

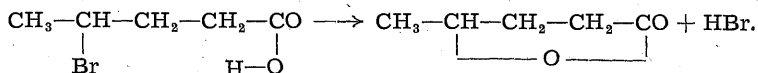


β -Chlorowcokwasy ogrzewane z alkalią w większości przypadków odszczepiają cząsteczkę chlorowcowodoru, z wytworzeniem kwasów α,β -nienasyconych



Również pod wpływem wielu innych odczynników β -chlorowcokwasy w większości przypadków odszczepiają chlorowcowodor i tylko częściowo zachodzi w nich podstawienie chlorowca przez odpowiedni rodnik.

γ -Chlorowcokwasy podczas gotowania z wodą lub alkaliarni również łatwo odszczepiają chlorowcowodór, ale wtedy nie tworzą się kwasy nienasycone, lecz estry o budowie pierścieniowej, zwane *laktonami* (str. 503)



Podczas licznych reakcji wymiany atomów chlorowca na inne atomy lub rodniki, jak również i podczas innych reakcji — analogicznych do reakcji najprostszych chlorowcopochodnych węglowodorów — stosuje się bardzo często nie same chlorowcokwasy, lecz ich estry.

Kwasy chlorooctowe. Kwas jednochlorooctowy $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ otrzymuje się zwykle przez działanie chlorem na bezwodny (lodowaty) kwas octowy w obecności niewielkich ilości fosforu lub siarki. Fosfor i siarka (ściślej — ich związki chlorowcowe) odgrywają rolę przenośników chloru.

Kwas jednochlorooctowy tworzy kryształy rozpuszczające się na powietrzu o temp. topn. $61,5^\circ$ i temp. wrz. 189° (istnieje również nietrwała odmiana polimorficzna o temp. topn. $56,3^\circ$).

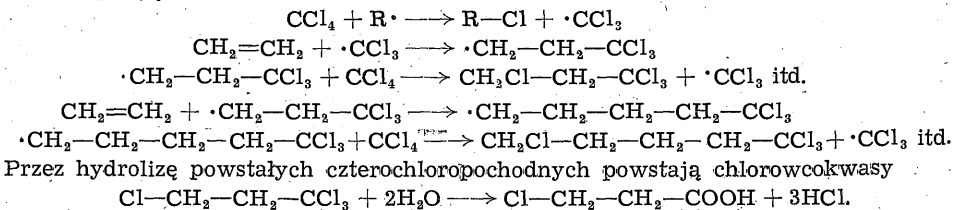
Kwas jednochlorooctowy wytwarzany jest w przemyśle w dużych ilościach i ma zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu chemicznego, w szczególności jako produkt przejściowy w syntezie indyga.

Kwas dwuchlorooctowy $\text{CHCl}_2-\text{COOH}$ jest to ciecz o temp. wrz. 194° .

Kwas trójklorooctowy CCl_3-COOH otrzymuje się przez utlenienie chloralu kwasem azotowym. Są to kryształy higroskopijne o temp. topn. 52° i temp. wrz. 197° . Znajduje zastosowanie w lecznictwie do przypałów.

Kwas β -chloropropionowy $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ tworzy kryształy o temp. topn. 41° . Wrze w temp. 204° odszczepiając częściowo chlorowodór i przechodząc w kwas akrylowy. Kwas β -chloropropionowy otrzymuje się z akroleiny przez przyłączenie chlorowodoru i następnie utlenienie kwasem azotowym.

Nowym, ciekawym sposobem otrzymywania pewnych chlorowcokwasów jest szczególna reakcja polimeryzacji olefin, inicjowana przez związki o charakterze nadtlenników i przerywana przez czterochlorek węgla. W ten sposób można otrzymać z etylenu kwas β -chloropropionowy, γ -chlorowalerianowy i inne podobne kwasy. Proces przebiega jako szereg reakcji rodnikowo-łańcuchowych i może być przedstawiony w następujący sposób:



Kwas β -jodopropionowy $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, kryształy o temp. topn. 82° , oraz jego ester etylowy znajdują pewne zastosowanie do syntez.

Można go otrzymać przez przyłączenie jodowodoru do kwasu akrylowego (str. 413). Jednak zwykle kwas ten otrzymuje się przez działanie jodem i fosforem na kwas glicerynowy $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ w roztworze wodnym; pod działaniem powstającego jodowodoru jedna z grup hydroksylowych kwasu glicerynowego ulega podstawieniu przez jod, a druga — redukcji.

ZNACZENIE CHLOROWCOKWASÓW W BADANIACH STEREOCHEMICZNYCH

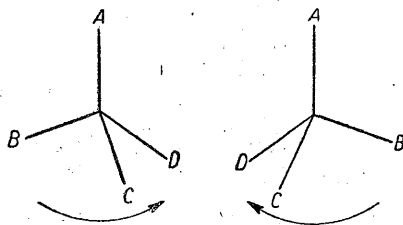
Homologi wyższe α -chlorowcopodstawionych normalnych kwasów jednokarboksylowych, poczynając od kwasów α -chlorowcopropionowych, np. $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHBr}}-\text{COOH}$, jak i wiele innych chlorowcopodstawionych kwasów jedno- i dwukarboksylowych, jak np. kwas jednobromobursztynowy $\text{HOOC}-\overset{*}{\text{CHBr}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, zawierają jeden asymetryczny atom węgla. Powinny więc one istnieć w dwu odmianach optycznie czynnych (odmiany *d* i *l*) oraz w jednej odmianie optycznie nieczynnej (odmiana *i*), która jest mieszaniną lub związkiem racemicznym dwu antypodów.

Litery *d* i *l* pochodzą od przymiotników łacińskich *dextrogyrus* — prawoskrętny i *laevogyrus* — lewoskrętny; *i* pochodzi od *inactivus* — nieczynny (optycznie). Odmianę nieczynną często oznacza się literami *dl* — zamiast *i*.

Można by się spodziewać, że podczas wymiany grupy hydroksylowej na chlorowiec w optycznie czynnych hydroksykwasach pochodzenia naturalnego, np. w kwasie mlekowym $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{COOH}$ lub w kwasie jabłkowym $\text{HOOC}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ powstaną optycznie czynne chlorowcokwasy. Jednak przez długi czas nie udawało się otrzymać ani optycznie czynnych chlorowcokwasów, ani ich estrów: podczas reakcji wymiany grupy hydroksylowej na chlorowiec powstawały chlorowcokwasy nieczne. Dopiero W a l d e n o w i udało się otrzymać w 1895 r. optycznie czynne izomery przez zastosowanie bardzo łagodnych warunków reakcji wymiany (np. przez ostrożne działanie pięciohalogenków fosforu na optycznie czynne hydroksykwasy). Niepowodzenie poprzednich usiłowań można wytłumaczyć nadzwyczajną łatwością, z jaką optycznie czynne chlorowcokwasy przechodzą samorzutnie, nieraz nawet w zwykłej temperaturze, w kwasy optycznie nieczne.

Taka przemiana związków optycznie czynnych w związki nieczne optycznie, zwana *racemizacją*, jest oczywiście wynikiem zamiany miejsc pomiędzy dwoma różnymi atomami czy rodnikami, połączonymi z asy-

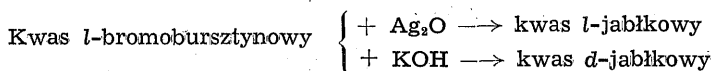
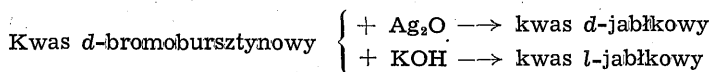
metrycznym atomem węgla (np. zamiana podstawników *B* i *D* na rys. 30). Niezależnie od przyczyny takiej zamiany miejsc pomiędzy rodnikami reakcja ta, na skutek całkowitej równocenności obydwu konfiguracji, powinna być odwracalna i przebiegać dla obydwu izomerów optycznych z jednakową szybkością. Zatem równowaga nastąpi w chwili osiągnięcia równych stężeń obydwu rodzajów cząsteczek, tj. powstania substancji optycznie nieczynnej.



Rys. 30.

Badanie rozmaitych izomerów optycznych wykazało, że racemizacja zachodzi z większą lub mniejszą łatwością dla izomerów optycznych wielu związków należących do różnych klas substancji organicznych.

W końcu nadzwyczaj ważne zjawiska zaobserwował Walden badając reakcje wymiany, prowadzące do powstania optycznie czynnych chlorowcokwasów i do wymiany w nich chlorowca na inne rodniki. Okazało się, że przeprowadzając reakcję wymiany w różnych warunkach można często w zależności od warunków otrzymać ten lub inny z antypodów optycznych. Na przykład w zależności od tego, czy wymianę atomu bromu na grupę hydroksylową przeprowadza się za pomocą tlenku srebrowego, czy za pomocą alkaliów, można otrzymać izomery optyczne odpowiednich hydroksykwasów o przeciwnej skręcalności, np.:



Zjawisko to świadczy o tym, że albo w jednym przypadku (z Ag_2O), albo w drugim (z KOH) nie zachodzi zwykła zamiana miejsc pomiędzy atomem bromu i grupą hydroksylową, lecz następuje przemieszczenie grup związanych z atomem węgla i ich wzajemny układ zmienia się w taki sposób, że powstaje konfiguracja przeciwna. Zjawisko to nosi nazwę „przekształcenia Waldena”.

Gdyby podczas tych reakcji zachodziła w cząsteczce zwykła zamiana miejsc pomiędzy dwoma grupami związanymi z atomem węgla, wówczas, jak to już było zaznaczone poprzednio, w wyniku powinna by powstać jedynie optycznie nieczynna mieszanina cząsteczek obydwu rodzajów, tj. nastąpiłaby częściowa lub całkowita racemizacja substancji. Natomiast powstawanie antypodu optycznego świadczy o tym, że każda grupa hy-

droksylowa wchodząca do cząsteczki wstępuje do niej nie na miejsce atomu chlorowca, lecz na inne miejsce w cząsteczce.

Zjawisko przekształcenia Waldena rozpatrzone jest szczegółowiej na str. 495 i nast.

HYDROKSYKWASY

Hydroksykwasy nazywają się związki zawierające jednocześnie grupy hydroksylowe i karboksylowe. Rozróżnia się tu pojęcie zasadowości i wodorotlenowości kwasów, a mianowicie: zasadowość kwasu charakteryzuje liczba grup karboksylowych w cząsteczce, a wodorotlenowość — ogólna liczba grup hydroksylowych, włączając hydroksyle wchodzące w skład grup karboksylowych.

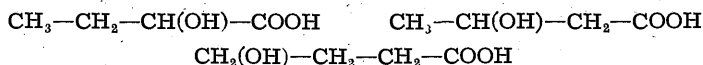
Dwuwodorotlenowe hydroksykwasy jednokarboksylowe

Najprostsze hydroksykwasy, tj. zawierające oprócz jednej grupy karboksylowej jeszcze jeden hydroksyl, o charakterze alkoholowym, nazywają się *dwuwodorotlenowymi hydroksykwasami jednokarboksylowymi*.

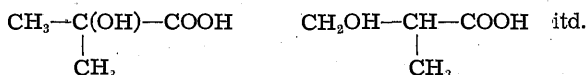
W zależności od odległości grupy hydroksylowej od grupy karboksylowej rozróżnia się α -, β -, γ - itd. hydroksykwasy.

Najprostszym hydroksykwasem jest kwas hydroksyoctowy, nazywany zwykle glikolowym, o wzorze $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$. Natępny homolog może występować w postaci dwu izomerów strukturalnych: kwas α -hydroksypropionowy $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, znany pod nazwą *kwasu mlekowego* (również etyлідenomlekowego) i kwas β -hydroksypropionowy $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, zwany *kwasem hydrakrylowym* (również etyledenomlekowym).

Z normalnego kwasu masłowego można wyprowadzić trzy izomery strukturalne (kwas α -, β - i γ -hydroksymasłowe):

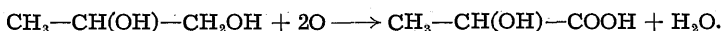


z kwasu izomasłowego — dwa izomery (α i β):

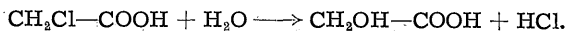


Sposoby otrzymywania. Dwuwodorotlenowe hydroksykwasy jednokarboksylowe można otrzymać następującymi sposobami:

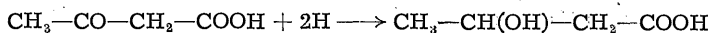
1. Utlenienie glikoli zawierających chociażby jedną grupę alkoholową pierwszorzędową ($-\text{CH}_2\text{OH}$)



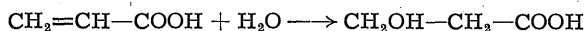
2. Wymiana chlorowca na grupę hydroksylową w chlorowców kwasach



3. Redukcja aldehydo- i ketonokwasów

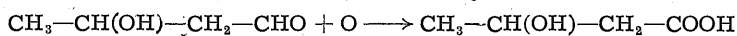


4. Przyłączenie wody do kwasów nienasyconych zawierających wiązania podwójne

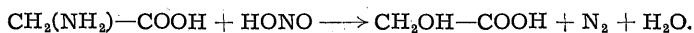


Grupa hydroksylowa przyłącza się do atomu węgla bardziej odległego od grupy karboksylowej (str. 410).

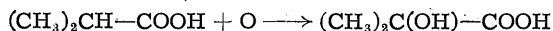
5. Utlenienie hydroksyaldehydów



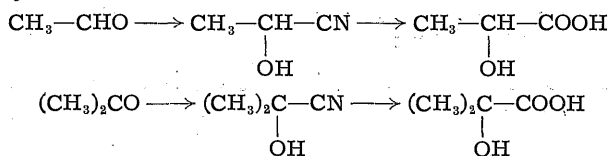
6. Działanie kwasu azotawego na aminokwasy



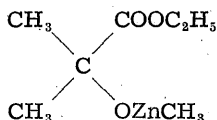
7. Utlenienie kwasów zawierających trzeciorzędowy atom węgla. W kwasach zawierających trzeciorzędowy atom węgla wodór stojący przy tym atomie może się utlenić do grupy hydroksylowej



8. Hydroliza hydroksynitrylów. Jednym z najważniejszych sposobów otrzymywania α -hydroksykwasów jest hydroliza hydroksynitrylów (str. 232), powstających w wyniku przyłączenia cyjanowodoru do aldehydów i ketonów:



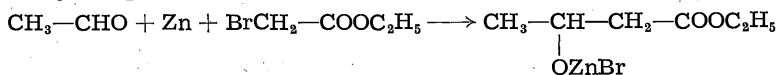
9. Otrzymywanie za pomocą związków metaloorganicznych. Istnieje szereg sposobów otrzymywania hydroksykwasów za pomocą związków metaloorganicznych. Do najstarszych należy działanie związków cynkoorganicznych na estry kwasów dwukarboksylowych, w szczególności na szczawian etylu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{COOC}_2\text{H}_5$. Reakcje, które tu zachodzą, są analogiczne do reakcji zachodzących pomiędzy związkami metaloorganicznymi i estrami kwasów jednokarboksylowych, jednak w tym przypadku reaguje tylko jedna grupa karboetylowa (str. 191 i nast.). Na przykład pod działaniem dwumetylocynku na ester kwasu szczawowego powstaje związek



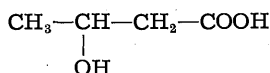
który pod działaniem wody tworzy kwas α -hydroksyizomasłowy $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{—COOH}$.

Ze związkami magnezoorganicznymi reagują zwykle obydwie grupy karboetoksyłowe i w wyniku reakcji powstaje glikol (str. 423).

Dość często stosuje się reakcję Reformatskiego* — działanie cynku i estrów chlorowcokwasów na aldehydy lub ketony — w której powstaje, widocznie jako produkt pośredni, związek cynkoorganiczny



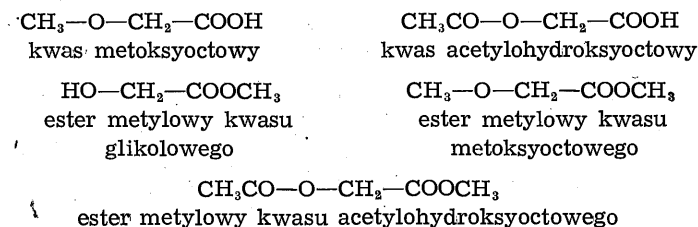
który pod wpływem wody daje hydroksykwas



Własności. Najprostsze hydroksykwasy są gęstymi cieczami lub substancjami krystalicznymi; niższe hydroksykwasy mieszają się w dowolnym stosunku z wodą. Są to kwasy mocniejsze od nasyconych kwasów tłuszczowych:

	$K \cdot 10^4$		$K \cdot 10^4$
Kwas octowy	0,176	Kwas propionowy	0,134
Kwas glikolowy	152	Kwas α -hydroksypropionowy (mlekowy)	155
		Kwas β -hydroksypropionowy (hydrakrylowy)	31,1

Grupy hydroksylowa i karboksylowa hydroksykwasów mogą reagować niezależnie jedna od drugiej; np. kwas glikolowy $\text{CH}_2\text{OH—COOH}$ tworzy następujące etery i estry:



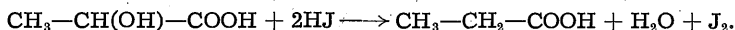
Podczas działania halogenków fosforu na hydroksykwasy wymianie na chlorowiec może ulec tylko hydroksyl grupy karboksylowej, z powstaniem chlorku kwasowego $\text{CH}_2\text{OH—COCl}$, albo też mogą ulec podstawieniu obydwie grupy hydroksylowe, z wytworzeniem chlorku chlorowcokwasu $\text{CH}_2\text{Cl—COCl}$.

* **Siergiej Nikołajewicz Reformatski** (1860—1934), uczeń Zajcewa, ukończył uniwersytet w Kazaniu. W latach 1891—1920 był profesorem uniwersytetu w Kijowie; w latach 1920—1934 — profesorem instytutu oświaty ludowej w Kijowie. W 1890 r. odkrył reakcję, która nosi jego nazwisko i ma obecnie duże znaczenie.

Pod działaniem kwasów chlorowcowodorowych wymienia się na chlorowiec jedynie hydroksyl alkoholowy, np.

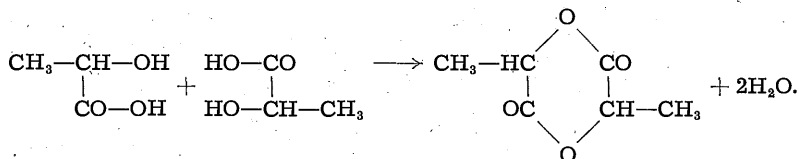


Podczas ogrzewania hydroksykwasu ze stężonym kwasem jodowodorowym grupa hydroksylowa ulega redukcji i powstaje kwas tłuszczowy



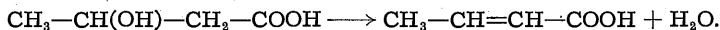
Oprócz tych oraz innych jeszcze reakcji, charakterystycznych dla grupy hydroksylowej i karboksylowej, najbardziej typowe są reakcje, w których ujawnia się wzajemny wpływ hydroksylu i karboksylu, zależny od wzajemnej odległości tych grup w cząsteczce. Do takich reakcji, pozwalających na rozróżnienie α -, β - i γ -hydroksykwasów, należą reakcje przebiegające z wydzieleniem wody.

a. α -Hydroksykwasy poddane ogrzewaniu łatwo wydzielają wodę, przy czym w reakcji biorą udział dwie cząsteczki hydroksykwasu; powstaje ester o budowie pierścieniowej (pierścień sześcioczłonowy), z wydzieleniem dwu cząsteczek wody. Powstające związki nazywają się *laktydami* (dla kwasu glikolowego — glikolid)

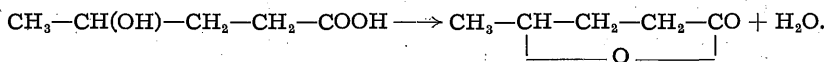


Podczas gotowania z wodą laktyd ulega hydrolizie i powstają dwie cząsteczki wyjściowego kwasu.

b. β -Hydroksykwasy bardzo łatwo wydzielają wodę, przy czym powstaje wiązanie podwójne, np.

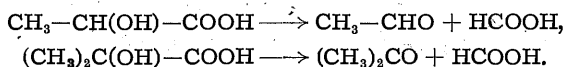


c. γ - i δ -Hydroksykwasy odszczepiają wodę z wytworzeniem związków zwanych *laktonami*



Związki te są estrami o budowie pierścieniowej, wytworzonymi przez grupy funkcyjne jednej i tej samej cząsteczki (tzw. „estry wewnętrzne”). Ponieważ reakcja przebiega z wydzieleniem wody, niekiedy nazywa się laktony „wewnętrznymi bezwodnikami”.

Reakcją charakterystyczną dla α -hydroksykwasów jest ich rozkład podczas gotowania z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi na aldehydy (lub ketony) i kwas mrówkowy, np.:



α -Hydroksykwasy

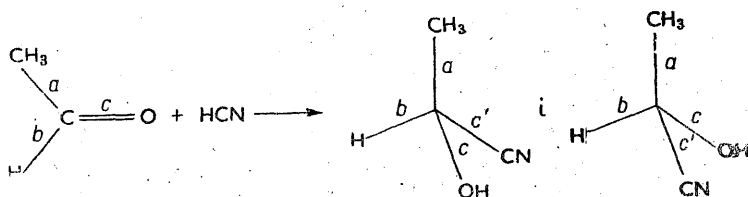
Kwas glikolowy $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$. Nazwa tego kwasu powstała stąd, że był otrzymany po raz pierwszy przez utlenienie glikolu etylenowego. Zwykle otrzymuje się go przez gotowanie wodnego roztworu soli potasowej kwasu chlorooctowego lub samego kwasu chlorooctowego w obecności sproszkowanego marmuru. Kwas glikolowy można również otrzymać przez redukcję elektrolityczną kwasu szczawiowego. Znajduje się on w niedojrzałych winogronach, w soku buraka itd.

Czysty kwas glikolowy ma postać kryształów o temp. topn. $79-80^\circ$, bardzo łatwo rozpuszczających się w wodzie. Podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem odszczepia się woda i destyluje glikolid.

Kwas mlekowy $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{COOH}$ (kwas α -hydroksypropionowy lub etylidenomlekowy) ma asymetryczny atom węgla, może więc występować w izomerycznych odmianach optycznych.

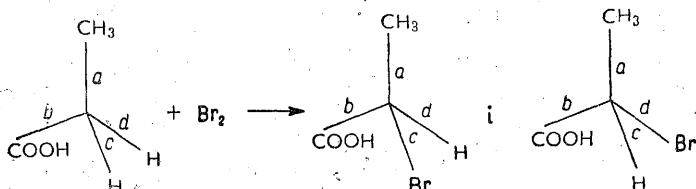
Kwas mlekowy można otrzymać za pomocą rozmaitych metod syntetycznych, lecz podczas tych wszystkich syntez otrzymuje się go jako związek optycznie nieczynny, tj. zawsze powstają równe ilości prawo- i lewoskrętnego izomeru. To samo można zaobserwować i we wszystkich innych przypadkach, w których drogą reakcji syntezy otrzymuje się substancje zawierające asymetryczny atom węgla.

Następujące przykłady wyjaśniają przyczynę powstawania związków optycznie nieczynnych podczas reakcji syntetycznych

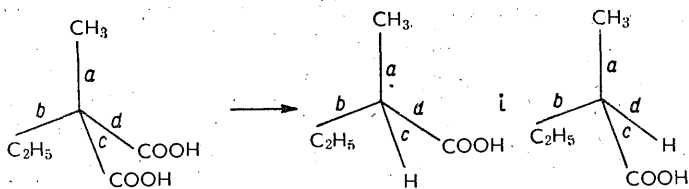


Jak widać z podanego schematu, pod działaniem cyjanowodoru na aldehyd octowy anion CN^- może atakować wiązanie π grupy karbonylowej z takim samym prawdopodobieństwem zarówno z jednej, jak i z drugiej strony płaszczyzny, w której rozmieszczone są wiązania σ (a , b , c) cząsteczki ketonu. W wyniku tego powinny więc powstawać jednakowe ilości izomerów optycznych hydroksynitrylów.

Sprawa ma się zupełnie tak samo w przypadkach, kiedy asymetryczny atom węgla powstaje w wyniku reakcji podstawienia



lub np. reakcji połączonej z częściową dekarboksylacją



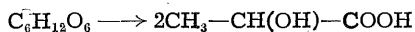
Prawdopodobieństwo powstawania cząsteczek antypodów optycznych jest zupełnie jednakowe. Prowadzi to do powstawania optycznie nieczynnych mieszanin lub związków racemicznych (str. 516).

Znaczne ilości kwasu mlekowego powstają podczas działania alkaliów na wodne roztwory cukrów prostych (monoz). A więc np. z mieszaniny glikozy i fruktozy („cukier inwertowany”) można otrzymać do 60% kwasu mlekowego. Również w tym przypadku otrzymuje się kwas mlekowy nieczynny.

Najważniejszym źródłem otrzymywania kwasu mlekowego jest *fermentacja mlekowa*, której ulegają łatwo roztwory wielu cukrów (cukru mlekowego, cukru trzcinowego, cukru gronowego i in.). Fermentacja mlekowa jest skutkiem procesów życiowych bakterii kwasu mlekowego, których zarodniki znajdują się zawsze w powietrzu. Występowanie kwasu mlekowego w kwaśnym mleku, z którego był on po raz pierwszy wydzielony (przez Scheelego w 1780 r.), jest właśnie skutkiem tego procesu. Fermentacja mlekowa roztworów cukrów przebiega najlepiej pod wpływem czystych kultur bakterii kwasu mlekowego (*Bacillus Delbrückii*) w temp. 34—45° z dodatkiem substancji mineralnych, niezbędnych do życia bakterii, oraz kredy lub węglanu cynkowego. Dodatek ten jest konieczny, aby zobojętnić wolny kwas mlekowy, gdyż przy trochę większych jego stężeniach bakterie giną i fermentacja ustaje.

Fermentacja mlekowa odgrywa rolę w procesie otrzymywania masła, w dojrzewaniu sera, kiszeniu kapusty, przy magazynowaniu paszy itd.

Fermentacja mlekowa przebiega według równania



Udowodniono zarówno dla fermentacji mlekowej, jak i dla alkoholowej istnienie specjalnego enzymu, *zymazy fermentacji mlekowej*, który może wywołać fermentację i bez udziału żywych bakterii (Buchner i Meisenheimer).

Fermentacja mlekowa zwykle doprowadza do powstania kwasu mlekowego optycznie nieczynnego, jednak często otrzymuje się tu kwas wykazujący małą skręcalność w prawo lub w lewo.

Czysty lewoskrętny kwas mlekowy można otrzymać przez fermentację cukrów za pomocą specjalnych bakterii (*Bacillus acidi laevolactici*).

Prawoskrętny izomer kwasu mlekowego odkrył Liebig (1847) w ekstrakcie mięsnym; nosi on nazwę „kwasu mlekowego mięsnego”. Kwas ten znajduje się zawsze w soku mięśniowym zwierząt.

Kwas mlekowy zwykły (nieczynny), często nazywany „kwasem mlekowym fermentacyjnym”, przez długi czas znany był jedynie w postaci gęstej cieczy. Przez ostrożne zagęszczanie w wysokiej próżni (0,1—0,5 mmHg) można go otrzymać w stanie bezwodnym w postaci masy krystalicznej, topiącej się w temp. 18°. Spośród soli kwasu mlekowego charakterystyczna jest sól cynkowa, zawierająca 3 cząsteczki wody, $(C_3H_5O_3)_2Zn \cdot 3H_2O$.

Na podstawie różnicy własności nieczynnego kwasu mlekowego i kwasów optycznie czynnych oraz ich soli można stwierdzić, że substancja nieczynna nie stanowi mieszaniny, lecz jest związkiem racemicznym obydwu kwasów (*d*- i *l*-) lub soli (str. 516).

Kwas prawoskrętny (*d*-mlekowy) i kwas lewoskrętny (*l*-mlekowy) mają postać pryzmatów rozplywających się na powietrzu, o temp. topn. 25—26°. Skręcają one płaszczyznę światła spolaryzowanego o jednakowy kąt, lecz w przeciwnych kierunkach (w roztworze 10%-owym $[\alpha]_D^{15^\circ} = \pm 3,82^\circ$ i w roztworze 2,5%-owym $[\alpha]_D^{15^\circ} = \pm 2,67^\circ$). Podczas długotrwałego ogrzewania do temp. 130—150° izomery optycznie czynne ulegają racemizacji i dają bezwodniki kwasu mlekowego nieczynnego.

Sole cynkowe optycznie czynnych izomerów kwasu mlekowego krystalizują tylko z dwoma cząsteczkami wody i obydwie mają zupełnie jednakową rozpuszczalność w wodzie (1 : 175 w 15°), różniącą się od rozpuszczalności soli kwasu nieczynnego (1 : 55 w 10°).

Kwas mlekowy optycznie nieczynny można rozdzielić na izomery optycznie czynne za pomocą pleśniaków albo przez krystalizację jego soli z optycznie czynnymi alkaloidami: strychniną, chininą lub morfiną (sposoby rozdzielania izomerów optycznych patrz str. 517 i nast.).

Reakcje kwasu mlekowego są typowe dla α -hydroksykwasów (str. 500 i nast.). Wydzielenie wody zachodzi szczególnie łatwo (nawet podczas suszenia w próżni), z wytworzeniem laktydu, który jest homologiem glikolidu.

Kwas mlekowy fermentacyjny ma duże zastosowanie w technice, np. podczas farbowania zaprawowego, w przemyśle skórzanym, w przemyśle fermentacyjnym (w celu zabezpieczenia od obcych bakterii, dostających się z powietrza) oraz w lecznictwie (syrop 80%-owy, o gęstości 1,21—1,22).

β -Hydroksykwas y

Kwas hydrakrylowy CH_2OH-CH_2-COOH (kwas etylenomlekowy lub β -hydroksypropionowy) może być otrzymany przez przyłączenie wody do kwasu akrylowego, jak również przez wymianę jodu w kwasie β -jodo-

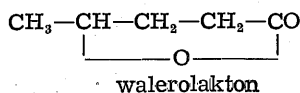
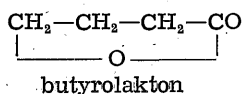
propionowym na grupę hydroksylową. Jest to gęsty syrop; podczas ogrzewania nie tworzy bezwodników, lecz traci wodę i przechodzi w kwas akrylowy.

Kwas β -hydroksymasłowy $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—COOH}$ można łatwo otrzymać przez utlenienie aldolu $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CHO}$. Przez odszczepienie wody daje kwas krotonowy.

γ -Hydroksykwasy i laktony

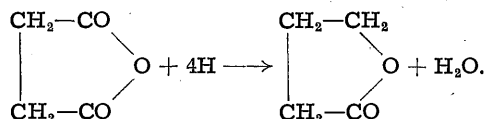
γ -Hydroksykwasy tracą wodę już podczas wydzielania ich z wodnych roztworów soli za pomocą kwasów mineralnych i przechodzą w laktony. Dlatego też są one przeważnie nie znane w stanie wolnym, lecz jedynie w postaci soli, estrów, amidów i innych pochodnych.

Nazwy laktonów tworzy się zwykle z nazw odpowiednich kwasów tłuszczowych, z których można je wyprowadzić, np.

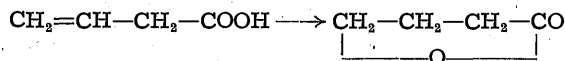


Według słownictwa systematycznego nazwy laktonów powinny mieć końcówkę *olid*, np. butyrolakton powinien się nazywać *butanolidem* itd.

Klasę laktonów odkrył Z a j c e w (1873) otrzymując najprostszy lakton, γ -butyrolakton, przez redukcję chlorku kwasu bursztynowego. γ -Butyrolakton można również otrzymać przez redukcję bezwodnika kwasu bursztynowego

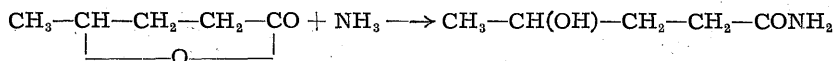


Oprócz sposobów omówionych już wcześniej laktony można również otrzymać przez gotowanie kwasów nienasyconych mających podwójne wiązanie w położeniu β, γ lub γ, δ — z rozcieńczonym kwasem siarkowym, przy czym następuje przyłączenie hydroksylu grupy karboksylowej do podwójnego wiązania, np.

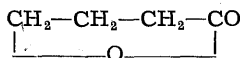


Laktony nie reagują na zimno z roztworami węglanów alkalicznych, natomiast podczas gotowania z nimi lub pod działaniem alkaliów przechodzą w sole γ -hydroksykwasów. Przez przyłączenie chlorowcowodoru do laktonu powstaje γ -chlorowcopodstawiony kwas, np. γ -chloromasłowy

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$; z roztworem wodnym amoniaku na zimno tworzy się amid γ -hydroksykwasu

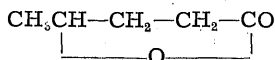


Butyrolakton (butanolid)



jest cieczą wrzącą w temp. 204° , o gęstości 1,129 (w 16°).

Walerolakton (pentanolid)

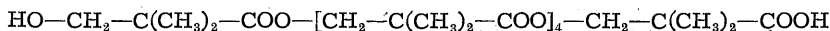


jest najłatwiej dostępnym laktonem; można go otrzymać przez redukcję kwasu lewulinowego $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Walerolakton jest cieczą wrzącą w temp. 207° ; krzepnie w temp. 31° ; ma gęstość 1,072 (w 0°).

REAKCJE POLIKONDENSACJI

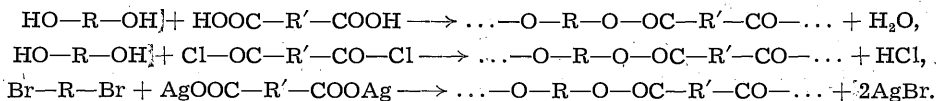
Estry pierścieniowe hydroksykwasów — laktony i glikolidy — są niejednakowo trwałe.

γ -Laktony są trwałe, natomiast glikolid i δ -laktony poddane ogrzewaniu zamieniają się szybko na poliestry o dużym ciężarze cząsteczkowym. β -Hydroksykwasy podczas prób otrzymania laktonów przechodzą w kwasy nienasycone, lecz nie zawsze, np. z kwasu β -hydroksypivalinowego $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$, w którym odszczepienie wody od sąsiednich atomów węgla jest niemożliwe, powstaje produkt, którego ciężar cząsteczkowy prawdopodobnie odpowiada wzorowi

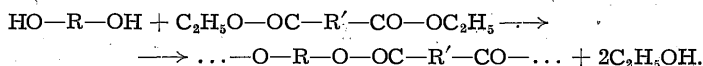


Wszystkie dotychczas otrzymane syntetycznie hydroksykwasy z grupami hydroksylową i karboksylową na początku i na końcu łańcucha, od $\text{HO}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ do $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$, ulegają podczas ogrzewania takiej samej estryfikacji międzycząsteczkowej i dają produkty stałe o charakterze kwasowym. Obecność w nich końcowych grup kwasowych świadczy o tym, że estryfikacja zachodzi tu nie wewnątrzcząsteczkowo (tj. nie z wytworzeniem laktonów) i nie z powstaniem pierścieni o większej liczbie członów, lecz z wytworzeniem makrocząsteczek liniowych.

Inny sposób powstawania substancji wielkocząsteczkowych polega na reakcjach związków mających dwie jednakowe grupy funkcyjne z innymi substancjami, zawierającymi również dwie grupy funkcyjne, lecz innego typu. Jako przykład mogą tu służyć reakcje powstawania poliestrów z kwasów dwukarboksylowych i glikoli, zbadane szczególnie dokładnie przez Carothersa. Powstawanie tego rodzaju produktów można przedstawić następującymi schematami:



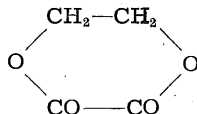
Mogą one również powstawać na skutek wymiany grupy estrowej



Ugrupowanie $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{OC}-\text{R}'-\text{CO}-$ jest powtarzającym się elementem budowy produktu spolimeryzowanego.

Z glikolu etylenowego i kwasu bursztynowego powstaje bursztynian etylenowy, który ma postać proszku mikrokryształicznego, o temp. topn. 108° , średnim ciężarze cząsteczkowym około 3000, zawiera więc nie mniej niż 20 jednostek strukturowych w cząsteczkę.

Podczas estryfikowania glikolu etylenowego kwasem szczawiowym początkowo powstaje produkt krystaliczny

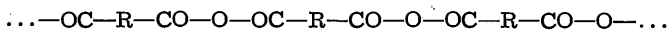


o temp. topn. 143° . Jednak podczas przechowywania kryształy szybko zmieniają się w biały proszek, który jest mieszaniną polimerów i monomeru. Działaniem rozpuszczalników produkt ten można rozdzielić na dwie frakcje. Frakcja łatwiej rozpuszczalna topi się w temp. 159° i ma średni ciężar cząsteczkowy około 3000; druga frakcja topi się w temp. 173° i ma ciężar cząsteczkowy znacznie większy. Produkty te są nietrwałe i przechowywane znów przechodzą częściowo jeden w drugi, a częściowo zamieniają się na monomer wyjściowy.

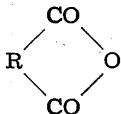
Otrzymywanie bezwodników kwasów dwukarboksylowych wyższych od kwasu glutarowego prowadzi również do powstawania związków wielkocząsteczkowych.

Bezwodnik kwasu adypinowego może być otrzymany zarówno w odnawianie jednocząsteczkowej, jak i w polimerycznej; kwasy dwukarboksylowe o dłuższym łańcuchu pomiędzy grupami karboksylowymi niż w kwa-

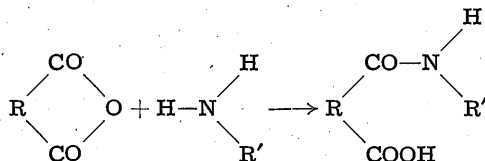
się adypmowym tworzą wyłącznie bezwodniki polimeryczne. Takie bezwodniki polimeryczne mają budowę:



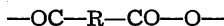
Jednocząsteczkowe bezwodniki pierścieniowe



reagują z aminami pierwszorzędowymi z wytworzeniem jednoamidu kwasu

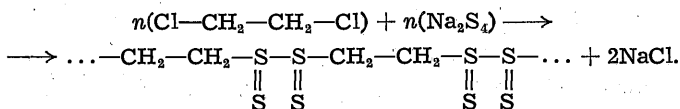


Natomiast bezwodniki wielkocząsteczkowe (liniowe) reagując np. z aniliną $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ dają nie jednoanilid, lecz mieszaninę kwasu, jednoanilidu i dwuanilidu, przykładowo w stosunku 1 : 2 : 1, jak tego należy oczekiwać od substancji mających długi łańcuch liniowy ogniw



Żywie wielkocząsteczkowe, otrzymywane przez polikondensację glikoli i gliceryny z dwukarboksylowym aromatycznym kwasem ftalowym $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, tzw. *żywie gliptalowe*, mają duże zastosowanie w przemyśle lakierów, a poliestry pewnych wyższych kwasów dwukarboksylowych (kwasu sebacynowego) stosuje się w charakterze plastyfikatorów do różnych mas plastycznych.

Ogniwa łańcucha liniowego mogą być związane ze sobą nie tylko za pośrednictwem atomu tlenu, lecz również azotu (str. 727) lub siarki. Jako przykład produktów drugiego rodzaju mogą służyć polimery wielkocząsteczkowe, bardzo ważne ze względu na zastosowanie praktyczne, tzw. *tiokole*. Są to produkty działania wielosiarczków sodowych (zwykle czterosiarczku) na α, β -dwuchloroetan, eter β, β' -dwuchloroetylowy i podobne substancje



Powstałe przy tym produkty są bezpostaciowe, lepkie, smoliste; po częściowym odszczepieniu siarki (przez ogrzewanie z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

tworzą masy podobne do kauczuku, dające się wulkanizować na elastyczne gumy. Nie mają dobrych własności mechanicznych, ale w przeciwieństwie do kauczuku wulkanizowanego nie pęcznieją ani nie rozpuszczają się w benzynie, nafcie oraz ropie naftowej i jej destylatach. Dlatego też stosuje się tiokole, pomimo ich nieprzyjemnego zapachu, do wyrobu elastycznych przewodów do benzyny i olejów.

Wielohydroksylowe kwasy jednokarboksylowe

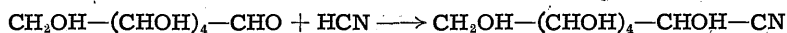
Najprostszym wielohydroksylowym kwasem jednokarboksylowym jest kwas α,β -dwuhydroksypropionowy $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, nazywany zwykle *kwasem glicerynowym*, ponieważ otrzymuje się go przez utlenienie gliceryny.

Pośród hydroksykwasów o większej liczbie grup hydroksylowych na większą uwagę zasługują kwasy o normalnej budowie łańcucha węglowego, ze względu na ich pokrewieństwo z alkoholami wielowodorotlenowymi występującymi w przyrodzie, jak i z węglowodanami, tj. cukrami prostymi (str. 542 i nast.).

Wielohydroksylowe kwasy jednokarboksylowe tego właśnie szeregu powstają przez utlenienie alkoholi wielowodorotlenowych i cukrów prostych należących do grupy aldoz*.

Hydroksykwasy jednokarboksylowe w ten sposób otrzymywane noszą ogólną nazwę kwasów *onowych*. W zależności od ilości atomów węgla nazywa się je kwasami tetronowymi, pentonowymi, heksonowymi itd. Nazwy poszczególnych kwasów tego rodzaju wywodzą się z nazw tych aldehydów, przez których utlenienie mogą być otrzymane, z dodatkiem końcówki *-onowy*, np.: przez utlenienie arabinozy $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\text{CHO}$ powstaje *kwas arabonowy* $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$; przez utlenienie stereoizomerycznych aldoheksoz o wzorze $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$: glikozy, mannozy i galaktozy, powstają stereoizomeryczne kwasy heksonowe: *glikonowy*, *mannonowy*, *galaktonowy*, których budowę wyraża wzór $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$.

Poza tym od cukrów prostych można przejść do wielohydroksylowych kwasów jednokarboksylowych mających o jeden atom węgla więcej niż odpowiednia monoza, za pomocą reakcji cyjanohydrynowej



Przez hydrolizę cyjanohydryny powstaje kwas heptonowy



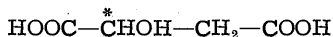
* W celu uproszczenia wzory aldoz podane są niżej w postaci aldehydowej.

Kwas glicerynowy otrzymany z gliceryny jest optycznie nieczynny. Przez krystalizację jego soli z brucyną można go rozdzielić na obydwa antypody optyczne. Stereoizomer prawoskrętny można otrzymać przez fermentację utleniającą gliceryny (*Bacillus aethaceticus*).

Trójhidroksylowe kwasy dwukarboksylowe

Kwas tartronowy. Najprostszym hydroksykwasem dwukarboksylowym jest kwas hydroksymalonowy $\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$, zwany *kwadem tartronowym*. Można go otrzymać z kwasu malonowego przez działanie wilgotnego tlenku srebrowego lub przez redukcję kwasu mezoksalowego $\text{CO}(\text{COOH})_2$. Kwas tartronowy jest substancją krystaliczną, o temp. topn. 187° ; podczas topnienia odszczepia CO_2 i polimeryzuje z wydzielaniem wody (częściowo na glikolid).

Kwas jabłkowy. Najważniejszym kwasem dwukarboksylowym z jedną grupą hydroksylową jest kwas hydroksybursztynowy, czyli jabłkowy



Kwas l-jabłkowy jest bardzo rozpowszechniony w świecie roślinnym. Znajduje się np. w niedojrzałej jarzębinie, w jabłkach, w soku winogronowym, w jagodach berberysu i w pewnych innych owocach.

Kwas jabłkowy pochodzenia naturalnego ma tę ciekawą własność, że w roztworach wodnych jego skręcalność zmienia się stopniowo w zależności od stężenia: roztwory zawierające mniej niż 34% kwasu w temp. 20° skręcają płaszczyznę polaryzacji w lewo, natomiast bardziej stężone — w prawo. W roztworze acetonowym skręcalność właściwa płaszczyzny polaryzacji (w lewo) jest stała ($[\alpha]_D = -5,7^\circ$).

Kwas jabłkowy pochodzenia naturalnego krystalizuje w postaci igieł o temp. topn. 100° i jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Nieczynny kwas jabłkowy może być otrzymany za pomocą następujących reakcji syntezy: przez przyłączenie wody do kwasu fumarowego lub maleinowego, przez wymianę chlorowca na hydroksyl w kwasie i-bromobursztynowym, który powstaje z kwasu bursztynowego pod działaniem bromu. Nieczynny kwas jabłkowy krystalizuje łatwiej od naturalnego kwasu jabłkowego, jest od niego gorzej rozpuszczalny w wodzie, topi się w temperaturze wyższej ($130-131^\circ$), jest zatem związkiem racemicznym prawo- i lewoskrętnego kwasu jabłkowego. Przez krystalizację soli cynchoninowych można z niego otrzymać osobno sole każdego z tych kwasów.

Prawoskrętny kwas jabłkowy można również otrzymać przez ostrożną redukcję zwykłego kwasu winowego (*d*-winowego) kwasem jodowodorowym. Własności jego są takie same, jak zwykłego kwasu jabłkowego (*l*-jabłkowego), tylko skręcalność płaszczyzny polaryzacji ma znak przeciwny.

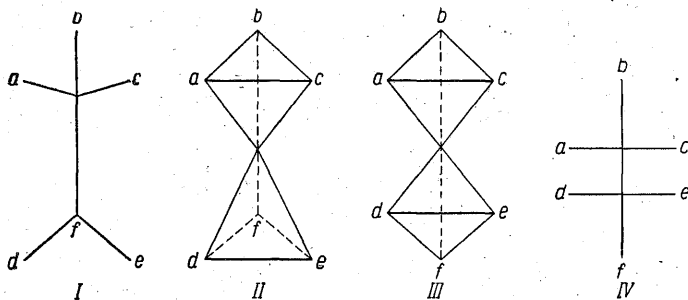
Podczas redukcji kwasów jabłkowych jodowodorek powstaje kwas bursztynowy.

O powstawaniu chlorowcopodstawionych kwasów bursztynowych z czynnych kwasów jabłkowych i o odwrotnej przemianie ich na kwasy jabłkowe patrz str. 495.

Czterohydroksylowe kwasy dwukarboksylowe

Najprostszym czterohydroksylowym kwasem dwukarboksylowym jest kwas o budowie $C(OH)_2(COOH)_2$. Taką budowę ma, jak się zdaje, produkt przyłączenia wody do kwasu mezoksalowego (str. 539).

Kwasy winowe. Kwasy dwuhydroksybursztynowe, zwykle nazywane *kwasami winowymi*, o budowie $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$, mają dwa asymetryczne atomy węgla w cząsteczce. W przypadku najbardziej ogólnym obecność dwu asymetrycznych atomów węgla warunkuje istnie-

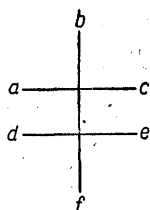


Rys. 31.

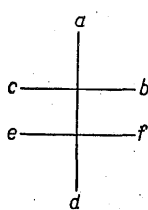
nie 2^2 , tj. czterech odmian optycznie czynnych i dwu optycznie nieczynnych mieszanin lub związków racemicznych. Jednak cząsteczka kwasu winowego ma cokolwiek większą symetrię, niż to ma miejsce dla przypadku ogólnego, mianowicie układy przy obydwu asymetrycznych atomach węgla są identyczne, co prowadzi do zmniejszenia liczby możliwych izomerów do czterech, zamiast sześciu (jeżeli za izomery uważać również dwa związki optycznie nieczynne). W celu rozważania stosunków stereochemicznych substancji zawierających kilka asymetrycznych atomów węgla dogodniej jest posługiwać się uproszczonymi wzorami rzutowymi, zaproponowanymi przez E. Fischera, niż modelami przestrzennymi lub ich rzutami. Rzut modelu (rys. 31, I) przedstawiony jest np. na rysunku 31, IV; punkty przecięcia się osi oznaczają asymetryczne atomy węgla (figury II i III przedstawiają schematycznie przejście od modelu I do rzutu IV).

Ponieważ obydwa układy związane z asymetrycznymi atomami węgla mają swobodny obrót dookoła osi przechodzącej przez te dwa atomy, to oczywiście położenie punktów a, b, c i d, e, f na rysunku 32 jest umowne

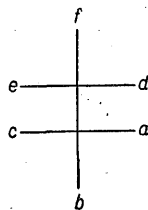
i może być zmienione na rzucie przez obrót w płaszczyźnie rysunku, np. do położenia przedstawionego na rysunku 33. Przy tym, jeżeli w każdym z tych układów przechodzi się od jednego z podstawników do drugiego zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara (lub odwrotnie), to w każdym przypadku zachowana będzie kolejność podstawników *a*, *b*, *c* i *d*, *e*, *f*. Ostatni warunek będzie spełniony również wtedy, gdy cały układ zostanie obrócony o 180° w płaszczyźnie rysunku (rys. 34), lecz nie będzie spełniony, gdy obrót o 180° nastąpi w innej płaszczyźnie niż płaszczyzna rysunku. Stąd widać, że wnioski wyciągane na podstawie wzorów Fischera są zgodne z wnioskami wynikającymi z modeli przestrzennych pod warunkiem obracania wzorów tylko w płaszczyźnie rysunku.



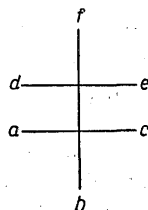
Rys. 32.



Rys. 33.



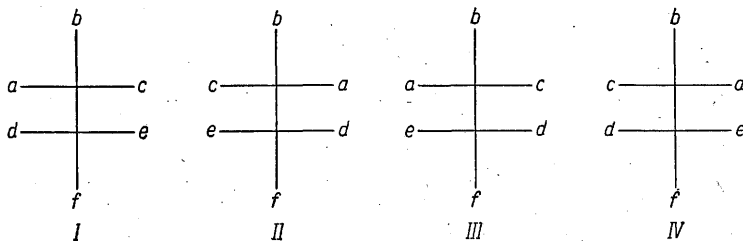
Rys. 34.



Rys. 35.

W przypadku łańcucha zawierającego kilka asymetrycznych atomów węgla (patrz np. str. 545) dopuszczalny jest obrót (w płaszczyźnie rysunku) tylko całego układu jako całości lub układów dwu skrajnych atomów węgla.

Dla układu składającego się z dwu węgli asymetrycznych w najbardziej ogólnym przypadku możliwe są konfiguracje przedstawione na rysunku 36.

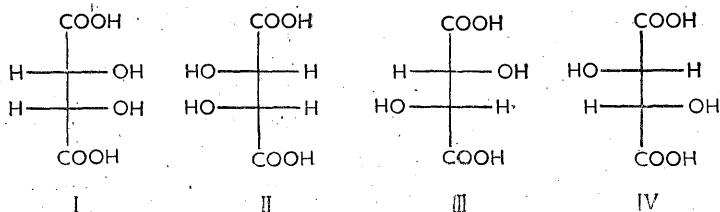


Rys. 36.

Konfiguracje *I* i *II* (tak samo, jak i konfiguracje *III* i *IV*) mają się do siebie jak niesymetryczny przedmiot do swego odbicia w lustrze; jednocześnie żadna z tych konfiguracji nie może być nałożona przez obrót (w płaszczyźnie rysunku) na inną. Musimy więc mieć w tym przypadku dwie różne pary antypodów optycznych i z każdej pary przez zmie-

szanie jednakowych ilości powinna powstać substancja nieczynna. Stereoizomery o konfiguracji I i III, jak i o konfiguracji II i IV nie są antypodami, lecz noszą nazwę *diastereoizomerów*.

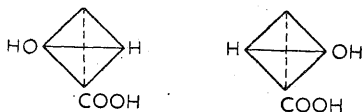
Dla kwasów winowych (i innych układów analogicznych) spośród czterech możliwych ogólnie konfiguracji



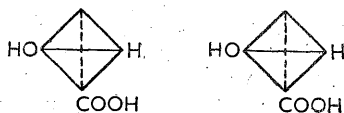
jedynie konfiguracje III i IV nie przylegają do siebie przy obrocie o 180° , tj. tylko tu mamy antypody optyczne; natomiast układy I i II po obrocie w płaszczyźnie rysunku o 180° przylegają do siebie po nałożeniu, tj. odpowiadają tylko jednej konfiguracji cząsteczki. Konfiguracja ta ma płaszczyznę symetrii, a więc jest optycznie nieczynna (patrz niżej).

Teoria budowy przestrzennej przewiduje więc dla kwasów winowych istnienie tylko czterech substancji: spośród nich dwie powinny być antypodami optycznymi, trzecia — ich mieszaniną lub związkiem racemicznym, a czwarta — substancją nieczynną optycznie o cząsteczce symetrycznej, zatem nie dającą się rozłożyć na dwa antypody.

Istnienie tego ostatniego izomeru optycznie nieczynnego w przypadku dwu asymetrycznych atomów węgla stanie się zrozumiałe po zastosowaniu następującego rozumowania. Jeżeli wzór tego izomeru (I lub II) rozdzielimy na pół linią poziomą i obrócimy górną połowę w płaszczyźnie rysunku o 180° , to otrzymamy następujące wzory dla dwu połówek jego cząsteczki:



Z tego wynika, że obydwie połówki cząsteczki są antypodami, co oznacza, że powinny skręcać płaszczyznę polaryzacji o tę samą wielkość, lecz w przeciwnych kierunkach. Cząsteczka takiego kwasu winowego jest optycznie nieczynna na skutek wewnątrzcząsteczkowej kompensacji skręcalności płaszczyzny polaryzacji przez jej obydwie połówki. Natomiast w konfiguracjach III i IV, będących antypodami optycznymi, obydwie połowy cząsteczki są jednakowe, np. w konfiguracji III:



i powinny skręcać płaszczyznę polaryzacji w jednym i tym samym kierunku, przy czym konfiguracje III i IV powinny skręcać płaszczyznę polaryzacji w kierunkach przeciwnych.

Zgodnie z przewidywaniami stereochemii znane są cztery izomeryczne kwasy winowe, z których: dwa — *kwasy d- i l-winowe* — są antypodami optycznie czynnymi, trzeci, zwany *kwasem gronowym*, *i-winowym* lub *kwasem winowym racemicznym*, stanowi związek racemiczny dwu pierwszych kwasów, i w końcu, czwarty, *kwas mezowinowy* lub *antywinowy*, jest drugim izomerem nieczynnym, nie jest on jednak połączeniem cząsteczek antypodów optycznych, lecz jest nieczynny na skutek wewnątrzcząsteczkowej kompensacji*.

Wzajemny stosunek tych czterech izomerów został wyjaśniony już w początkach drugiej połowy ubiegłego wieku (tj. znacznie wcześniej, niż stworzono teorię stereochemiczną), dzięki zdumiewającemu mistrzostwu eksperymentowania Pasteura i jego darowi rozumowania indukcyjnego. Badania te stały się później potwierdzeniem hipotez van't Hoffa i Le Bela.

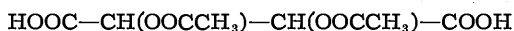
Kwas d-winowy, czyli zwykły kwas winowy, zwany w medycynie *acidum tartaricum*, znany był już w starożytności w postaci kwaśnej soli potasowej („kamienia winnego”). Wolny kwas otrzymał Scheele (1769). Kwas winowy jest bardzo rozpowszechniony w roślinach: występuje np. w tamaryndach, w jarzębinie, szczególnie w soku winogron. Podczas fermentacji soku winogronowego wypada w postaci kamienia winnego, zawierającego głównie kwaśny winian potasowy z domieszką niewielkich ilości winianu wapniowego. Wolny kwas otrzymuje się przez działanie na kamień winny kwasami mineralnymi i oczyszcza przez krystalizację.

Kwas d-winowy krystalizuje w dużych, przezroczystych pryzmatach jednoskośnych (temp. topn. 170°); rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze. Podobnie jak w przypadku kwasu jabłkowego skręcalność właściwa wodnych roztworów kwasu winowego zmienia się w zależności od stężenia. Prawoskrętność kwasu winowego zmniejsza się ze zwiększeniem stężenia.

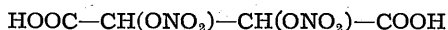
Kwas d-winowy ogrzewany powyżej temperatury topnienia traci wodę, przechodząc w różne bezwodniki. Podczas silniejszego ogrzewania zwęglą się częściowo i częściowo daje produkty, które destylują; powstaje głównie kwas pirogronowy $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ i metylobursztynowy (pirowinowy).

* Izomery, które są nieczne na skutek kompensacji wewnątrzcząsteczkowej, nazywają się odmianami *mezo*.

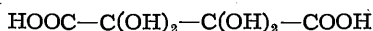
Kwas *d*-winowy, jako kwas dwuhydroksybursztynowy, podczas redukcji jodowodorem daje początkowo kwas *d*-jabłkowy, a potem kwas bursztynowy. Pod działaniem chlorku acetylenu powstaje kwas dwuacetylowinowy



Kwas winowy redukuje amoniakalny roztwór tlenku srebrowego i może być wobec tego zastosowany do srebrzenia. Podczas ogrzewania pewnych soli kwasu winowego oraz podczas ostrożnego utleniania kwasu winowego powstaje łatwo gliksal $\text{CHO}-\text{CHO}$. Podczas ostrożnego działania stężonym kwasem azotowym powstaje tzw. kwas nitrowinowy



który łatwo przechodzi w kwas dwuhydroksywinowy

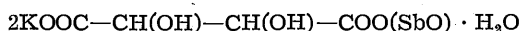


postać uwodnioną kwasu dwuoksobursztynowego, czyli dwuketobursztynowego.

Podczas estryfikowania kwasu winowego powstają estry kwaśne i obojętne.

Spośród soli kwasu winowego (winianów) na uwagę zasługuje kwaśny winian potasowy $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$, który ze względu na małą rozpuszczalność w wodzie znajduje zastosowanie w analizie chemicznej do wykrywania jonów potasu. Jeszcze mniej rozpuszczalny jest obojętny winian wapniowy.

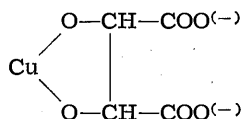
Sól podwójna antymonylopotasowa



łatwo rozpuszcza się w wodzie; stosowana jest w lecznictwie pod nazwą *emetyku*. Otrzymuje się ją przez gotowanie kwaśnego winianu potasowego z tlenkiem antymonu i wodą.

W obecności kwasu winowego alkalia nie strącają wodorotlenków pewnych metali ciężkich. Jeżeli więc np. do mieszaniny roztworów siarczanu miedziowego i obojętnego winianu metalu alkalicznego dodać wodorotlenku potasowego, to powstaje przezroczysty mocno niebieski roztwór, tzw. *roztwór Fehlinga*.

W tych warunkach w roztworach alkalicznych powstają związki zawierające jon zespolony, w którym miedź znajduje się w sferze wewnętrznej w stanie niezjonizowanym, np.

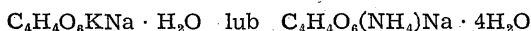


Na skutek tego alkalia nie strącają wodorotlenku miedziowego w obecności kwasu winowego.

Płynu Fehlinga używa się często jako odczynnika do wykrywania własności redukujących substancji. Redukują go więc np. aldehydy, cukry proste itp., przy czym na zimno wydziela się pomarańczowo-

żółty osad wodorotlenku miedziawego, a podczas ogrzewania — czerwony osad bezwodnego tlenku miedziawego.

Kwas winowy tworzy bardzo dobrze krystalizujące sole podwójne metali alkalicznych, zwane *solami Seignette'a*, np.



Kwas l-winowy otrzymany był przez Pasteura* z kwasu gronowego jednym z niżej podanych sposobów. Ma on taką samą temperaturę topnienia, rozpuszczalność, przewodnictwo elektryczne i taką samą gęstość, co i prawoskrętny kwas winowy. Sole obydwu kwasów krystalizują z jednakową liczbą cząsteczek wody krystalizacyjnej; ich estry topią się i wrą w tych samych temperaturach itd. Różnica polega na tym, że l-kwas i jego pochodne skręcają płaszczyznę polaryzacji o taki sam kąt, co d-kwas, lecz w przeciwnym kierunku. Poza tym, podczas krystalizacji płaszczyzny niesymetryczne w postaciach hemiedrycznych rozwijają się u jednego izomeru jako prawe, a u drugiego — jako lewe.

Kwas dl-winowy (gronowy). Podczas długotrwałego ogrzewania z wodą optycznie czynne kwasy winowe racemizują się, tj. zamieniają się na mieszaninę jednakowych ilości antypodów optycznych (str. 494). Racemizacja zachodzi szczególnie łatwo w obecności wolnych alkaliów, przy czym kwas racemiczny, czyli gronowy, częściowo przechodzi w kwas mezowinowy.

Kwas gronowy odkryty był w 1822 r. jako produkt uboczny przy otrzymywaniu kwasu winowego, a w 1830 r. Berzelius ustalił, że jest on izomerem kwasu winowego.

Jeżeli zmiesza się równe ilości kwasu prawo- i lewoskrętnego, to powstaje kwas gronowy, przy czym następuje wydzielanie się ciepła. Kwas gronowy różni się od kwasów d- i l-winowych nie tylko brakiem czynności optycznej, lecz i szeregiem innych własności. A więc np. krystalizuje z wody w postaci hydratu $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; bezwodny topi się w temp. 204° . Jest znacznie słabiej rozpuszczalny w wodzie od kwasów winowych. Sole kwasu gronowego (racematy) różnią się od soli optycznie czynnych. Obojętna sól potasowa rozpuszcza się lepiej w wodzie, natomiast obojętna sól wapniowa jest jeszcze trudniej rozpuszczalna w wodzie niż odpowiednie sole kwasów d- i l-winowych. Wszystkie te własności wskazują na to, że kwas gronowy nie stanowi mieszaniny cząsteczek prawo- i lewoskrętnego kwasu winowego, lecz jest ich związkiem chemicznym. Tego rodzaju związki antypodów optycznych otrzymały nazwę *związków racemicznych*, od nazwy kwasu gronowego — *acidum racemicum*.

* Ludwik Pasteur (1822—1895), znakomity chemik i mikrobiolog francuski. Wykrył związek pomiędzy asymetrią cząsteczek i zdolnością substancji do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Znany ze swych prac dotyczących fermentacji. Wykrył, że przyczyną wielu chorób są bakterie.

Związki racemiczne, jak się wydaje, nie istnieją ani w roztworach, ani w stanie pary; np. więc oznaczenia ciężaru cząsteczkowego z obniżenia temperatury krzepnięcia roztworu kwasu gronowego dają wielkość odpowiadającą wzorowi monomeru $C_4H_6O_6$; oznaczenie gęstości pary estrów również prowadzi do takich samych ciężarów cząsteczkowych, a nie do podwojonych.

Kwas mezowinowy (antywinowy) powstaje podczas długotrwałego gotowania roztworów wszystkich innych izomerów z alkaliami.

Jak wynika ze wzorów przestrzennych kwasów winowych, przejście ich w kwas mezowinowy związane jest z przemieszczeniem dwu grup tylko przy *jednym asymetrycznym atomie węgla*. Można więc przypuszczać, że podczas racemizacji kwasu *d*- lub *l*-winowego najpierw powstaje kwas mezowinowy, gdyż do wytworzenia się kwasu gronowego konieczna jest zmiana konfiguracji grup przy *obydwu asymetrycznych atomach węgla*.

Mamy jednak podstawę do uważania kwasu mezowinowego za najbardziej trwałą postać kwasów winowych, tj. za produkt końcowy ich izomeryzacji; jest to prawdopodobnie związane z największą symetrią konfiguracji kwasu mezowinowego.

Kwas mezowinowy krystalizuje w kryształach pryzmatycznych o składzie $C_4H_6O_6 \cdot H_2O$. Kwas bezwodny topi się w temp. 140° . Kwaśna sól potasowa kwasu mezowinowego rozpuszcza się w wodzie bardzo dobrze.

Konfiguracja kwasu mezowinowego wyjaśnia, dlaczego wszystkie usiłowania Pasteura rozszczepienia go na izomery optyczne były bezskuteczne.

ROZDZIELANIE SUBSTANCJI OPTYCZNIE NIECZYNNYCH NA ANTYPODY OPTYCZNE

Na przykładzie kwasu winowego dał Pasteur szereg metod klasycznych, za pomocą których można oddzielić od siebie antypody optyczne.

Pierwsza metoda polega na tym, że drobnoustroje podczas reakcji chemicznych związanych z ich procesami życiowymi zużywają chętniej tylko jeden z dwu antypodów optycznych, i to zazwyczaj ten, który występuje w świetle roślinnym lub zwierzęcym. Na przykład podczas rozwoju i rozmnażania się pleśniaka, zwanego pędzlakiem (*Penicillium glaucum*), w rozcieńczonych roztworach kwasu gronowego i jego soli roztwory te wkrótce stają się lewoskrętne. Po pewnym czasie w roztworach pozostaje kwas lewoskrętny, który można otrzymać przez odparowanie roztworu i przekrystalizowanie stałej pozostałości. Dopiero potem i przy tym o wiele wolniej pleśniak zużywa kwas lewoskrętny.

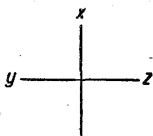
Dru g a m e t o d a Pasteura oparta jest na niejednakowej rozpuszczal-

ności soli wytworzonych przez kwasy — będące antypodami optycznymi — z jedną i tą samą optycznie czynną zasadą.

Tak np. kwas gronowy dał się rozdzielić na izomery optyczne w postaci soli z czynnym optycznie alkaloidem *cynchoniną*. Sól cynchoninowa lewoskrętnego kwasu winowego trudno rozpuszcza się w wodzie, natomiast sól prawoskrętnego kwasu rozpuszcza się znacznie łatwiej; sole obydwu kwasów można więc rozdzielić przez krystalizację.

Za pomocą tej metody kwas *i*-mlekowy rozdzielony został na kwasy *d*- i *l*-mlekowe, w postaci soli ze strychniną, chininą lub morfiną (str. 491 i nast.); przez krystalizację soli cynchoninowych rozdzielono kwas *i*-jabłkowy (str. 509) itd. W sposób analogiczny, tj. przez krystalizację soli optycznie nieczynnych zasad z optycznie czynnymi kwasami, można rozdzielić *i*-zasadę na izomery *d* i *l* (str. 316).

Teoria budowy przestrzennej wyjaśnia w następujący sposób rozdzielanie antypodów optycznych za pomocą związków czynnych optycznie. Ponieważ cząsteczki antypodów optycznych są do siebie zupełnie podobne i różnią się jedynie, jak obrazy lustrzane, mają więc jednakowe własności, z wyjątkiem kierunku skręcania płaszczyzny polaryzacji i krystalizacji w postaciach enancjomorficznych. Jeżeli jednak wprowadzimy do cząsteczek dwu antypodów optycznych (pozostających do siebie w stosunku przedmiotu do odbicia w lustrze) nową grupę optycznie czynną, tj. grupę skręcającą płaszczyznę polaryzacji tylko w lewo lub w prawo, to z dwu antypodów powstaną dwie konfiguracje nie przystające do siebie, lecz już nie będące w takim stosunku do siebie, jak przedmiot do swego odbicia w lustrze. Na przykład cząsteczki przedstawione na rysunku 37, przez zmianę atomu *a* na grupę optycznie czynną



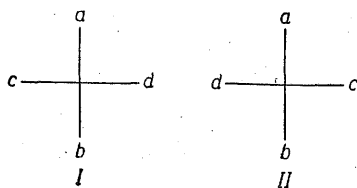
dadzą dwie postacie *Ia* i *IIa* (rys. 38), nie pozostające w takim do siebie stosunku, jak przedmiot do odbicia w lustrze. Zatem postacie te powinny się różnić nie tylko własnościami optycznymi, lecz i wszystkimi pozostałymi własnościami fizycznymi, a więc i rozpuszczalnością. Można wykorzystać te różnice i rozdzielić postacie *Ia* i *IIa*, a następnie zamienić je na początkowe związki przez zastąpienie grupy optycznie czynnej atomem *a* i w ten sposób otrzymać oddzielnie związki *I* i *II*, tj. poszczególne antypody optyczne.

Jak z tego wynika, rozdzielanie substancji nieczynnych drugim sposobem Pasteura jest tylko szczególnym przypadkiem podobnych reakcji. Rzeczywiście, nie tylko podczas otrzymywania soli optycznie czynnych zasad, lecz i podczas wszelkich innych reakcji, w których z substancją optycznie czynną reaguje substancja optycznie nieczynna, stanowiąca mieszaninę antypodów, z obydwu antypodów powstają substancje o zupełnie różnych własnościach fizycznych, pozwalających na ich łatwe rozdzielanie.

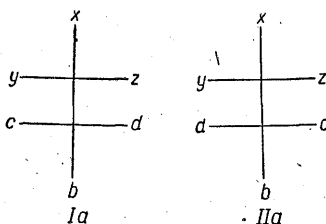
Marckwald i McKenzie rozwinęli dalej zagadnienie zachowywania się stereochemicznych antypodów związków optycznie czynnych. Założyli oni, że anty-

pody optyczne powinny reagować z innymi związkami optycznie czynnymi z niejednakową szybkością.

Rzeczywiście, badania estryfikacji racemicznych kwasów za pomocą optycznie czynnych alkoholi wykazały, że antypody estryfikują się z niejednakową szybkością i że w ten sposób można osiągnąć, przynajmniej częściowo, rozdzielenie izomerów optycznych.



Rys. 37.



Rys. 38.

Trzecia metoda rozdzielania związków optycznie czynnych, za pomocą której Pasteur wydzielił obydwa antypody kwasu winowego, polega na krystalizacji jednej z soli Seignette'a, mianowicie: soli sodowo-amonowej o składzie $C_4H_4O_6Na(NH_4) \cdot 4H_2O$. Jak to wykazał później Wyrubow, tylko w temperaturach poniżej 28° z roztworów tej soli krystalizuje nie związek racemiczny, lecz mieszanina soli prawoskrętnego i lewoskrętnego kwasu winowego. Każda z tych soli tworzy hemiedryczne kryształy enancjomorficzne, przedstawione na rysunku 6 (str. 72). Pasteur rozdzielił te kryształy mechanicznie, przy czym kryształy jednego rodzaju stanowiły kwas prawoskrętny, a kryształy drugiego rodzaju — kwas lewoskrętny.

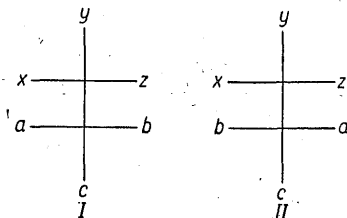
Niekiedy rozdzielenie izomerów daje się osiągnąć przez wprowadzenie do przesyconego roztworu kryształka jednego z izomerów; kryształek ten wywołuje krystalizację tylko tego samego izomeru. Takie „zaszczepienie” krystalizacji można osiągnąć również za pomocą innych kryształków izomerycznych, występujących w postaciach enancjomorficznych. Na przykład kryształy *l*-asparaginy wywołują krystalizację *d*-soli Seignette'a.

Taką krystalizację można również, jak się okazuje, wywołać przez zaszczerpienie kryształami substancji enancjomorficznych nie zawierających asymetrycznego atomu węgla. Na przykład przez wprowadzenie do nasyconego roztworu *i*-asparaginy enancjomorficznego kryształ glikokolu udało się wywołać krystalizację jednego z izomerów optycznych asparaginy.

SYNTEZA ASYMETRYCZNA

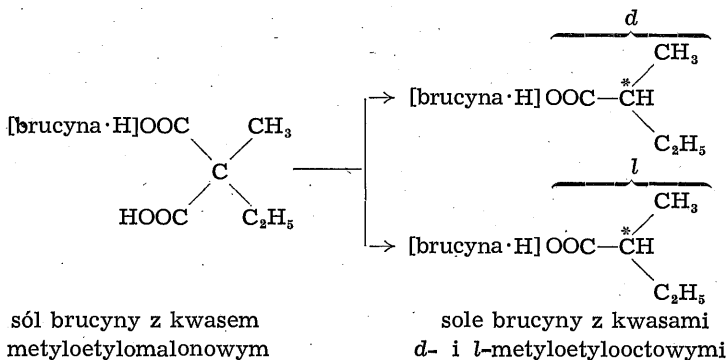
Jak już było powiedziane (str. 500), podczas syntetycznego otrzymywania związków z asymetrycznym atomem węgla z cząteczek optycznie nieczynnych istnieje jednakowe prawdopodobieństwo powstania obydwu konfiguracji optycznie przeciwnych. Odwrotnie, jeżeli w związku optycznie

czynnym zjawia się nowy asymetryczny atom węgla, stosunek dwu konfiguracji antypodycznych przy nowym węglu asymetrycznym (*abc* i *acb*) do początkowego układu przy węglu asymetrycznym (*xyz*) będzie niejednakowy. Wobec tego również prawdopodobieństwo powstania konfiguracji *I* i *II* (rys. 39) powinno być niejednakowe. Jeżeli następnie usunąć z cząsteczki początkowy układ optycznie czynnych podstawników *xyz*, to z reguły powstanie mieszanina niejednakowych ilości obydwu stereoizomerów.



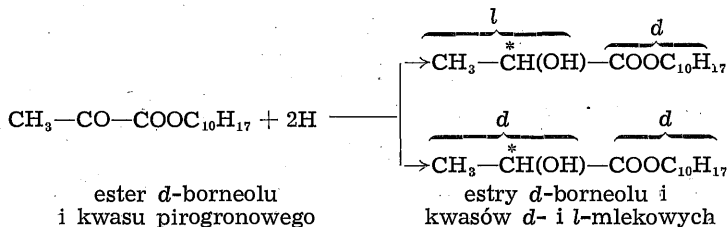
Rys. 39.

Marckwald i McKenzie dokonali rzeczywiście takiej syntezy substancji optycznie czynnej, nazwanej syntezą asymetryczną. Tak np. podczas ogrzewania soli optycznie czynnego alkaloidu brucyny z kwasem metyloetylomalonowym odszczepia się dwutlenek węgla i powstaje sól kwasu metyloetylooctowego wykazująca słabą lewoskrętność



Jak widać z powyższego, sole prawo- i lewoskrętnego kwasu metyloetylooctowego nie są antypodami optycznymi i wobec tego powstawanie tych soli powinno zachodzić niejednakowo łatwo.

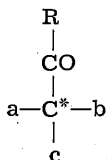
Zupełnie analogicznie, podczas redukcji estru kwasu pirogronowego z optycznie czynnym alkoholem (borneolem) prawdopodobieństwo powstania estrów prawo- i lewoskrętnego kwasu mlekowego jest niejednakowe



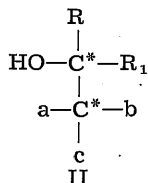
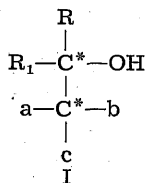
Na skutek tego, po usunięciu przez hydrolizę reszty *d*-borneolu, otrzymuje się lewoskrętny kwas mlekowy.

W powyższych przykładach optycznie czynne reszty brucyny i *d*-borneolu odgrywają rolę układu pomocniczego *xyz* (rys. 39), pod którego wpływem układy *abc* i *acb* powstają w niejednakowych ilościach.

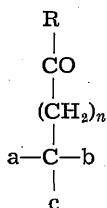
Jeżeli przez działanie związków metaloorganicznych na substancje optycznie czynne, zawierające grupę karbonylową obok asymetrycznego atomu węgla, tj. na związki typu



powstaje drugi asymetryczny atom węgla, to z dwu możliwych stereoizomerycznych alkoholi I i II otrzymuje się tylko jeden



Im bardziej grupa karbonylowa oddalona jest od asymetrycznego atomu węgla w związkach typu



tym w większej ilości powstaje również drugi izomer.

Tłumaczy to, dlaczego w dokonywanych dotychczas syntezach asymetrycznych, w których optycznie czynny asymetryczny atom węgla substancji wyjściowej był bardzo oddalony od powstającego nowego atomu asymetrycznego, otrzymywano jedynie substancje o słabej skręcalności optycznej.

Widzimy więc, że wszystkie wyliczone tu sposoby otrzymywania substancji optycznie czynnych, związane są z pośrednim lub bezpośrednim udziałem procesów biologicznych. Rzeczywiście, w pierwszym sposobie Pasteura w celu rozdzielenia antypodów, potrzebna jest bezpośrednia działalność życiowa drobnoustrojów; w drugim, jak i w syntezach asyme-

trycznych — wychodzi się z substancji optycznie czynnych pochodzenia naturalnego, np. alkaloidów; w trzecim — wybór kryształów odbywa się drogą świadomej działalności człowieka.

Tymczasem substancje z asymetrycznymi atomami węgla powstające w procesach biologicznych w organizmach zwierzęcych i roślinnych prawie zawsze otrzymuje się wyłącznie, albo co najmniej w ilościach przeważających, w postaci jednego z antypodów optycznych. Jeżeli powstawanie antypodów optycznie czynnych z udziałem optycznie czynnego białka lub chlorofilu można wytłumaczyć syntezą asymetryczną, to początkowego powstania substancji optycznie czynnych w organizmie przez długi czas nie można było wyjaśnić na podstawie zwykłych reakcji chemicznych.

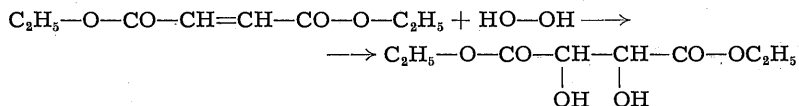
Pasteur sądził, że w procesach biologicznych prowadzących do powstawania substancji optycznie czynnych przejawiają się jakieś specjalne „siły asymetryczne”, których działanie podobne jest do działalności człowieka podczas oddzielania kryształów prawych od lewych. Tego rodzaju poglądy stanowiły ostatnią ostoję światopoglądu witalistycznego w dziedzinie chemii organicznej.

Pogląd zakładający istnienie takich „sił asymetrycznych” został obecnie na podstawie doświadczalnej ostatecznie obalony.

Nie udane były próby dokonania syntezy asymetrycznej przez wykonywanie reakcji chemicznych w silnych polach magnetycznych (w asymetrycznym polu magnetyzmu ziemskiego dopatrywano się przyczyny powstawania jednego z antypodów optycznych w ilości przeważającej).

Kiedy doświadczenia Cottona (1896) wykazały, że roztwory izomerów optycznych pochłaniają w niejednakowym stopniu promienie światła spolaryzowanego kołowo w przeciwnych kierunkach, uczony czechosłowacki Byk (1904—1909) postawił hipotezę, że syntezę asymetryczną można urzeczywistnić, jeżeli do przeprowadzenia reakcji fotochemicznych użyje się promieni światła spolaryzowanego kołowo.

Kuhn i Braun (1929), rozkładając ester etylowy kwasu α -bromopropionowego podczas naświetlania promieniami światła spolaryzowanego kołowo w prawo lub w lewo, otrzymali substancję o niewielkiej, lecz określonej czynności optycznej ($[\alpha]_D = \pm 0,05^\circ$). Sposób ten znalazł następnie potwierdzenie w pracach innych badaczy. Szczególnie ciekawy był przykład syntezy prawoskrętnego kwasu winowego przez bezpośrednie hydroksylowanie estru kwasu fumarowego dwutlenkiem wodoru (Tenney, Ackerman, 1945)



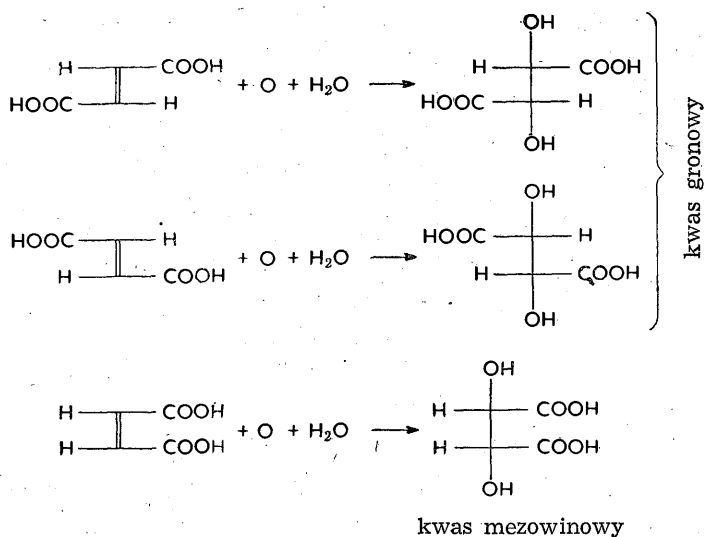
W przypadku naświetlenia promieniami spolaryzowanymi kołowo w prawo, otrzymano preparaty o skręcalności właściwej $+0,073^\circ$.

Jako nową metodę syntezy asymetrycznej zaproponowano wykonywanie reakcji katalitycznych z zastosowaniem katalizatorów umieszczonych na powierzchni kryształów kwarcu lewo- lub prawoskrętnego (Schwab, 1932—1939). Okazało się, że podczas odwodornienia racemicznego butanolu-2 nad Ni na kwarcu reaguje głównie izomer lewoskrętny. Spośród produktów reakcji udało się wydzielić butanol-2 o $[\alpha]_D$ do $+0,13$. Tierentjewowi (1950) udało się rozszerzyć tę metodę i objąć nią również właściwe reakcje syntezy. Tak np. przez kondensację metylocykloheksanonu i nitrilu kwasu akrylowego pod działaniem śladów alkaliów umieszczonych na proszku prawoskrętnych kryształów kwarcu, w temperaturze pokojowej, udało mu się otrzymać produkt o $[\alpha]_D$ do $+0,157^\circ$.

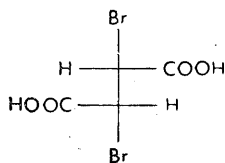
Syntetyczne metody powstawania kwasów winowych. Jak to już było zaznaczone na str. 500, prawdopodobieństwo powstania kwasu *d*- i *l*-winowego jest jednakowe podczas wszystkich syntez kwasów winowych z substancji nieczynnych, tj. powstają one zawsze razem w postaci kwasu gronowego. Natomiast szanse powstania kwasu mezowinowego i gronowego nigdy nie są jednakowe.

Ze stereochemicznego punktu widzenia najciekawsze są przejścia do kwasów winowych od kwasów fumarowego i maleinowego. Zachodzące tu stosunki mogą być przedstawione poglądowo za pomocą uproszczonych wzorów rzutowych.

Podczas utleniania kwasów fumarowego i maleinowego nadmanganianem potasowym pierwszy, stosownie do konfiguracji, daje kwas gronowy, a drugi — kwas mezowinowy:

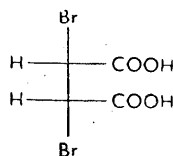


Stosownie do konfiguracji kwasów *dl*-dwubromobursztynowego i *mezodwubromobursztynowego* (o stosunku kwasów fumarowego i maleinowego do kwasu dwubromobursztynowego patrz str. 469)



kwas

d- lub *l*-dwubromobursztynowy



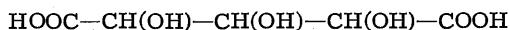
kwas

mezodwubromobursztynowy

podczas wymiany atomów bromu na grupy hydroksylowe pierwszy powinien dać kwas gronowy, a drugi — kwas mezowinowy. Jednak wbrew oczekiwaniu, działanie wody na te kwasy prowadzi w obydwu przypadkach do powstania mieszanin kwasu gronowego i mezowinowego, przy czym w pierwszym przypadku przeważa nie kwas gronowy, lecz kwas mezowinowy (75%), a w drugim — kwas gronowy (do 80%). Ta zmiana konfiguracji podczas reakcji wymiany jest zupełnie analogiczna do reakcji zachodzących z przekształceniem Waldena (str. 494 i nast. oraz 702 i nast.).

Wielohydroksylowe hydroksykwasy wielokarboksylowe

Spśród wielohydroksylowych hydroksykwasów dwukarboksylowych najważniejsze i najciekawsze są kwasy trójhidroksyglutarowe

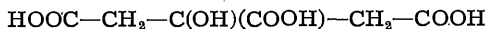


oraz kwasy czterohidroksyadypinowe



Hydroksykwasy dwukarboksylowe o większej liczbie grup hydroksylowych są blisko spokrewnione z najprostszymi węglowodanami i ich różne odmiany stereoizomeryczne otrzymuje się zwykle przez utlenienie rozmaitych cukrów prostych. Własności niektórych spośród tych kwasów będą opisane w rozdziale o węglowodanach.

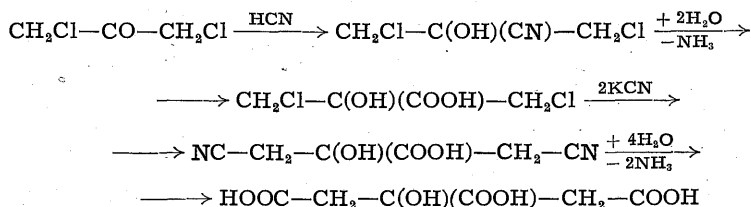
Kwas cytrynowy. Kwas cytrynowy, czyli hydroksytrójkarballilowy (2-hidroksypropanotrójkarboksylowy-1,2,3),



jest bardzo rozpowszechniony w świecie roślinnym. Występuje np. w owocach agrestu, malin, w soku buraczanym oraz w korzeniach, liściach i owocach wielu innych roślin. Znajduje się również wraz z kwasem jabłkowym i winowym w soku winogronowym. Jednak szczególnie dużo kwasu cytrynowego znajduje się w niedojrzałych cytrynach (6—7%).

Można go stąd łatwo wydzielić w postaci obojętnej soli wapniowej, trudno rozpuszczalnej w zimnej wodzie i dobrze rozpuszczalnej w wodzie gorącej. Jednym ze sposobów otrzymywania kwasu cytrynowego na skalę przemysłową jest fermentacja glikozy pod wpływem grzybków (*Citromyces pfefferianus*, *Citromyces graber*). Poza tym kwas cytrynowy otrzymuje się z machorki, w której występuje w postaci związku z nikotyną.

Kwas cytrynowy można otrzymać z dwuchloroacetonu za pomocą następujących reakcji:



Kwas cytrynowy krystalizuje z roztworów wodnych w dużych pryzmatach rombów z jedną cząsteczką wody. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, trudno w eterze. Jego hydrat topi się w temp. 70—75°; natomiast kwas bezwodny, otrzymany przez suszenie w temp. 130°, topi się w temp. 153°. Ciekawe, że bezwodny kwas cytrynowy po przekrystalizowaniu z wody wydziela się znów w postaci bezwodnych kryształów.

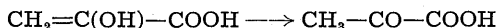
Kwas cytrynowy ogrzewany do 175° odszczepia wodę i przechodzi w nienasycony kwas akonitowy, a poddany destylacji traci CO₂ i daje mieszaninę bezwodników kwasów cytrakonowego i itakonowego (str. 472). Pod działaniem kwasu siarkowego na kwas cytrynowy następuje odszczepienie kwasu mrówkowego, typowe dla α-hydroksykwasów (str. 500), i powstaje kwas acetonodwukarboksylowy HOOC—CH₂—CO—CH₂—COOH, który rozkłada się podczas ogrzewania na CO₂ i aceton.

Kwas cytrynowy stosuje się w farbiarstwie oraz drukowaniu tkanin bawełnianych, w lecznictwie, w postaci cytrynianu żelaza, głównie zaś do wyrobu napojów w cukiernictwie w celu nadania wyrobom przyjemnego kwaskowego smaku.

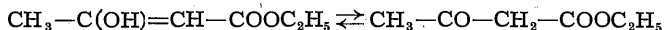
Hydroksykwasy nienasycone

Alkohole nienasycone mogą istnieć tylko wtedy, gdy grupa hydroksylowa nie stoi przy węglu podwójnie związanym; natomiast alkohole z grupą hydroksylową przy wiązaniu podwójnym izomeryzują się w chwili powstawania na aldehydy i ketony nasycone (str. 393).

Reguła ta sprawdza się i w stosunku do hydroksykwasów tego typu. Izomeryzują się one na aldehydo- lub ketonokwasy (str. 525 i nast.).



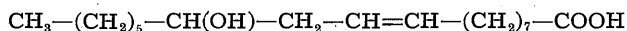
Jeżeli jednak grupa hydroksylowa znajduje się w położeniu β w stosunku do grupy karboksylowej, to takie nienasycone hydroksykwasy są trwalsze (w postaci estrów). Przemiana



jest procesem odwracalnym. Hydroksykwasy z grupą hydroksylową przy wiązaniu podwójnym udało się w wielu przypadkach wydzielić w stanie czystym (str. 538).

Kwas rycynolowy. Pośród nienasyconych hydroksy kwasów posiadających grupę hydroksylową oddzieloną od wiązania podwójnego zasługuje na uwagę kwas $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$, którego gliceryd stanowi główny składnik oleju rącznikowego (rycynowego). W zwykłej temperaturze jest to ciecz oleista (temp. topn. $4-5^\circ$).

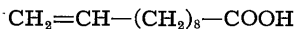
Utlenienie tego kwasu oraz inne jego reakcje wskazują na to, że jest to kwas hydroksyoleinowy o budowie



Kwas rycynolowy przyłącza cząsteczkę bromu; utleniany nadmanganianem potasowym w środowisku alkalicznym daje kwas trójhydroksystearynowy. Położenie wiązania podwójnego w kwasie rycynolowym określa powstawanie podczas utleniania kwasu azelainowego (str. 465 i 489). Kwas rycynolowy jest optycznie czynny. W obecności śladów kwasu azotawego przechodzi w stereoisomeryczny kwas rycynoelaidynowy (temp. topn. 52°).

Olej rącznikowy (rycynowy) znajduje się w nasionach rącznika (*Ricinus communis*). Ma on duże zastosowanie w technice w charakterze gęstego smaru, do wyrobu mydła i w farbiarstwie w postaci „oleju tureckiego” (olej rącznikowy sulfonowany). Olej rycynowy stosuje się w lecznictwie jako środek przeczyszczający.

Podczas ogrzewania oleju rącznikowego zachodzi rozszczepienie kwasu rycynolowego na enantol $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ — aldehyd nasycony o budowie normalnej i — nienasycony kwas undecylenowy, którego powstawanie związane jest z izomeryzacją (przesunięcie wiązania podwójnego), gdyż ma on budowę następującą:



ALDEHYDOKWASY I KETONOKWASY

Aldehydokwasy

Kwas glioksalowy. Pierwszy człon szeregu aldehydokwasów, kwas glioksalowy, ma wzór $\text{CHO}-\text{COOH}$. Kwas ten można otrzymać tylko w połączeniu z jedną cząsteczką wody, wobec czego przypisuje mu się budowę kwasu dwuhydroksyoctowego $\text{CH}(\text{OH})_2-\text{COOH}$ (str. 489). Jednak reakcje kwasu glioksalowego odpowiadają budowie aldehydokwasu.

Kwas glioksalowy otrzymuje się przez utlenienie alkoholu etylowego, glikolu etylenowego i kwasu glikolowego kwasem azotowym. Poza tym można go otrzymać przez redukcję elektrolityczną kwasu szczawio-owego oraz przez działanie wody na kwas dwuchloro- lub dwubromoocto-owy. Kwas glioksalowy znajduje się często w niedojrzałych owocach.

Kwas glioksalowy dobrze rozpuszcza się w wodzie i jest lotny z parą wodną. Z amoniakalnym roztworem tlenku srebra daje lustro; przyłącza kwaśny siarczyn sodowy, cyjanowodór; tworzy oksym, hydrazon itd.

Poddany utlenianiu daje kwas szczawioowy, a redukcji — kwas gliko-owy. Podczas gotowania kwasu glioksalowego z wodorotlenkiem pota-sowym powstaje mieszanina kwasu glikolowego i szczawioowego — za-chodzi jednoczesna redukcja i utlenienie grupy aldehydowej, szczególnie charakterystyczne dla aldehydów aromatycznych (reakcja Cannizzaro).

Kwas glioksalowy jest jedynym możliwym α -aldehydokwasem.

β -Aldehydokwasy. Najprostszym przedstawicielem β -aldehydokwasów jest *kwas formylooctowy* $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Nie udało go się otrzymać w stanie wolnym, gdyż łatwo rozkłada się na CH_3-CHO i CO_2 .

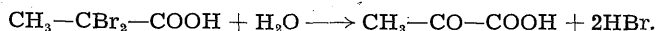
Dla estru kwasu formylooctowego możliwy jest tautomeryczny wzór enolowy estru kwasu β -hydroksyakrylowego $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$. Pochodna sodowa tego estru powstaje, gdy działać sodem na mieszaninę estrów kwasu octowego i mrów-kowego. Samego estru kwasu formylooctowego nie można wydzielić w stanie czy-stym, gdyż ulega on łatwo przemianie polegającej na kondensacji dwu lub trzech jego cząsteczek. W tym ostatnim przypadku wydzielają się trzy cząsteczki wody i powstaje pochodna benzenu — ester kwasu trójmezynowego.

α -Ketonokwasy

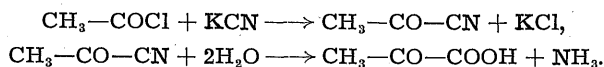
Sposoby otrzymywania

1. Utlenienie hydrokwasów. Kwas mlekowy (α -hydro-ksypropionowy) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ daje przez utlenienie kwas piro-gronowy $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$.

2. Działanie wodą na α,α -dwuchlorowcopodstawio-ne homologi kwasu octowego



3. Hydroliza nitrylów α -ketonokwasów otrzymywa-nych przez działanie cyjanku potasowego na chlorki kwasów:



Kwas pirogronowy. Kwas pirogronowy $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$ jest naj-prostszym przedstawicielem α -ketonokwasów. Nazwa kwasu pochodzi stąd, że po raz pierwszy był otrzymany przez ogrzewanie kwasu winowe-

go (i gronowego). Reakcję tę tłumaczymy odszczepieniem od kwasu winowego dwutlenku węgla z wytworzeniem się kwasu glicerynowego $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, który prawdopodobnie tracąc wodę daje początkowo nienasycony hydroksykwas $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$. Ten ostatni izomeryzuje się na kwas pirogronowy. Powyższy przebieg reakcji potwierdza fakt, że kwas glicerynowy ogrzewany ze słabymi środkami odciągającymi wodę, np. z kwaśnym siarczanem potasowym, daje w rzeczywistości kwas pirogronowy.

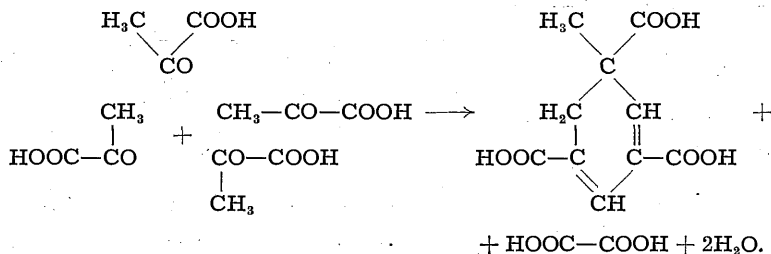
Niezależnie od tego, kwas pirogronowy można otrzymać jednym z ogólnych sposobów otrzymywania α -ketonokwasów.

Kwas pirogronowy jest cieczą o gęstości 1,27 (w 20°), mieszającą się z wodą; ma zapach kwasu octowego. Jest kwasem znacznie mocniejszym od kwasu propionowego (stała dysocjacji kwasu propionowego $K = 0,00134$, a kwasu pirogronowego $K = 0,56$).

Kwas pirogronowy ogrzewany w zatopionej rurze z kwasem siarkowym do temp. 150° rozkłada się na CH_3-CHO i CO_2 .

Grupa karbonylowa kwasu pirogronowego daje nadzwyczaj łatwo reakcje charakterystyczne dla ketonów. Tworzy więc oksym, hydrazon (temp. topn. 192°); przyłącza cyjanowodor z utworzeniem cyjanohydryny $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CN})-\text{COOH}$; daje połączenie z kwaśnym siarczynem itd.

Podczas ogrzewania soli kwasu pirogronowego z wodą barytową lub z wodorotlenkiem sodowym zachodzi kondensacja kwasu pirogronowego z odszczepieniem kwasu szczawiowego i z wytworzeniem związku pierścieniowego (hydroaromatycznego) — kwasu metyldwuhydrotrójmezynowego



Kwas metyldwuhydrotrójmezynowy może utracić CO_2 i utleniając się przejść w symetryczny kwas metyloizoftalowy, czyli *kwas uwitynowy*.

β -Ketonokwasy

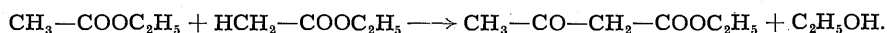
Kwas acetylooctowy. Najprostszy spośród β -ketonokwasów, kwas acetylooctowy $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, jest nietrwały, podobnie jak inne β -ketonokwasy. Nawet w roztworach wodnych już podczas słabego ogrzewania rozkłada się na aceton i dwutlenek węgla. Jeszcze mniej trwałe są jego sole z metalami ciężkimi, rozkładające się już w zwykłej temperaturze z wydzieleniem acetonu.

Kwas acetylooctowy znajduje się w moczu chorych na cukrzycę (*diabetes*).

Nadzwyczaj ciekawy pod względem teoretycznym jest ester etylowy kwasu acetylooctowego, zwany wprost *estrem acetylooctowym*. Ma on również duże znaczenie w syntezie chemicznej.

KONDENSACJA ESTRÓW

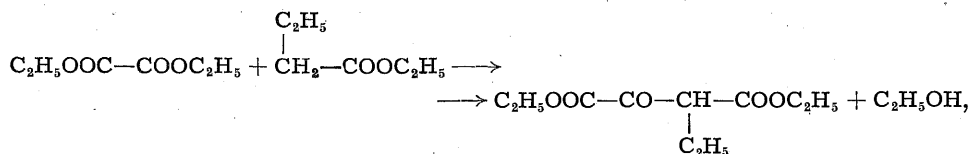
Ester acetylooctowy powstaje przez kondensację dwu cząsteczek octanu etylowego; ostateczny wynik tej kondensacji można wyrazić równaniem



Kondensacja zachodzi pod wpływem alkoholu sodowego, sodu metalicznego albo amidku sodowego NH_2Na .

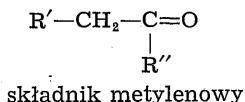
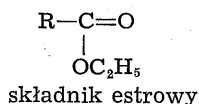
Analogicznie mogą kondensować się i inne estry, jak i mieszaniny dwu estrów, przy czym, jeżeli jeden z kondensujących się składników jest *estrem* kwasu mrówkowego, powstają estry β -aldehydokwasów (str. 526).

Do tego rodzaju kondensacji nie są zdolne estry α, α -dwupodstawionych homologów kwasu octowego. Na przykład kondensacja estru szczawiowego z *estrem* kwasu masłowego zachodzi normalnie z wytworzeniem estru oksalilomasłowego



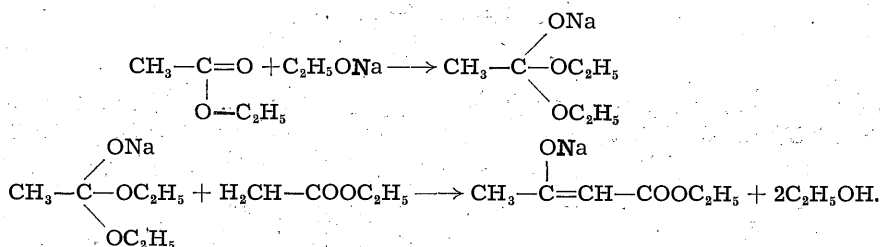
lecz analogiczna kondensacja z *estrem* izomasłowym $(\text{CH}_3)_2\text{CH—COOC}_2\text{H}_5$ nie następuje.

Tworzenie się estru acetylooctowego z dwu cząsteczek octanu etylowego jest szczególnym przypadkiem kondensacji estrów, która może zachodzić zarówno pomiędzy dwoma cząsteczkami estrów, jak i pomiędzy cząsteczką estru i cząsteczką innego związku karbonylowego. Podczas tego rodzaju kondensacji rozpatruje się jeden z działających składników jako składnik estrowy, a drugi — jako składnik metylenowy:

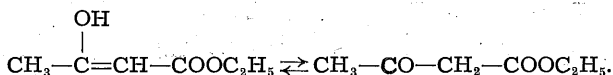


Składnik estrowy może zawierać zamiast grupy $\text{—OC}_2\text{H}_5$ grupę —NHR . W składniku metylenowym R'' może oznaczać $\text{—OC}_2\text{H}_5$, —NHR , —H , $\text{—C}_n\text{H}_{2n+1}$.

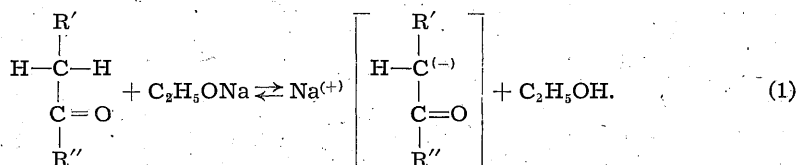
Proponowano rozmaite sposoby wyjaśnienia mechanizmu tych reakcji. Claisen*, który pracował bardzo wiele nad tymi reakcjami, zaproponował następujące wyjaśnienie:



Stosownie do podanego przebiegu reakcji polega ona na przyłączeniu alkoholu sodowego do jednej cząsteczki estru, po czym wytworzony produkt reaguje z drugą cząsteczką estru, z wydzieleniem się dwu cząsteczek alkoholu. Ostatecznie powstaje sodowa pochodna estru β -hydroksykrotonowego, który można wydzielić za pomocą słabych kwasów. Wydzielony ester β -hydroksykrotonowy szybko się izomeryzuje (częściowo, jak to zobaczymy dalej) na ester odpowiedniego ketonokwasu:

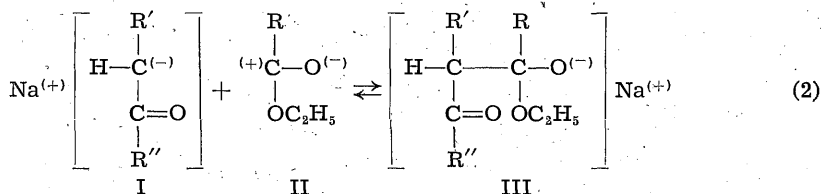


Dokładne i, jak się wydaje, najbardziej uzasadnione sformułowanie mechanizmu kondensacji estrów na podstawie współczesnych poglądów elektronowych dali Arndt i Eistert. Według nich mechanizm reakcji jest następujący: alkaliczny czynnik kondensujący wytwarza ze składnikiem metylenowym, zdolnym do odszczepienia protonu, sól o budowie jonowej, utworzoną z reszty anionoidowej składnika metylenowego i kationu Na^+ (z $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, NH_2Na , Na)



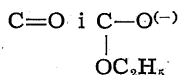
Aby reakcja mogła przebiegać dalej, wystarczy, żeby taka sól powstała chociażby z bardzo małej części składnika metylenowego.

Drugim stadium reakcji jest, również odwracalne, powstanie jonu

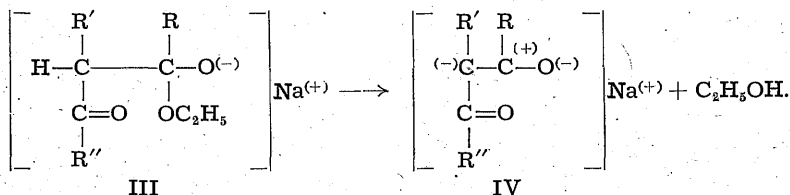


* Ludwik Claisen (1851—1930), chemik niemiecki.

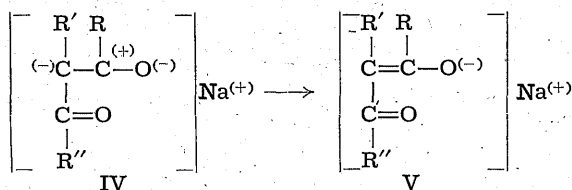
Anion składnika metylenowego przyłącza się do atomu węgla składnika estrowego, mającego niepełny oktet. W anionie III drugi atom wodoru składnika metylenowego znajduje się pod wpływem dwu sąsiednich grup „karbonylowych“:



Zatem ten atom wodoru będzie dążył do odszczepienia się w postaci protonu, a grupa $\text{—OC}_2\text{H}_5$ w składniku estrowym, jak i w ogóle w półacetalach, jest związana bardzo słabo. Wskutek tego z jonu III łatwo odszczepia się cząsteczka alkoholu

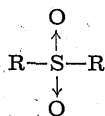


W końcu anion IV powinien przegrupować się na anion postaci enolowej estru acetylooctowego V:



Anion ten zawiera układ wiązań podwójnych sprzężonych: $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. Według Arndta — Eisterta dążenie do wytworzenia takiego układu sprzężonego jest właśnie siłą napędową reakcji kondensacji estrów, powodująca, że cały proces jest nieodwracalny.

Przyjęcie takiego mechanizmu tłumaczy, dlaczego składnik metylenowy powinien mieć co najmniej dwa atomy wodoru przy atomie węgla sąsiadującym z grupą karbonylową, jak również dlaczego kondensacja* nie zachodzi ze związkami zawierającymi grupę sulfonową $\text{—SO}_2\text{—}$ obok grupy metylenowej. Jak już o tym była mowa (str. 299), w grupach sulfonowych, przeciwnie niż w grupach ketonowych (karbonylowych), atomy tlenu związane są nie podwójnymi wiązaniami, lecz wiązaniami semipolarnymi



Z tego powodu w związkach tego rodzaju nie może powstać konfiguracja wiązań $\text{O}=\text{S}-\text{C}=\text{C}$, analogiczna do $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, co według Arndta i Eisterta jest nieodzownym warunkiem, aby mogła zajść reakcja kondensacji estrów.

* Takie kondensacje nazywają kondensacjami Claisena.

„Zwykły” ester acetylooctowy, otrzymany powyższym sposobem, jest cieczą o przyjemnym zapachu owocowym, wrzącą z niewielkim rozkładem w temp. 181° , słabo rozpuszczalną w wodzie, mieszającą się z alkoholem i eterem. Gęstość świeżo przedestylowanego estru acetylooctowego różni się cokolwiek od gęstości tej samej substancji po pewnym czasie. Po upływie kilku godzin gęstość przestaje się zmieniać i ustala się na $d_4^{20} = 1,0282$. Inne własności fizyczne estru acetylooctowego również stają się stałymi dopiero po upływie wielu godzin.

TAUTOMERIA KETO-ENOLOWA

Budowa zwykłego estru acetylooctowego była przez wiele dziesiątków lat kwestią sporną wśród chemików. Liczni badacze starali się, na podstawie szeregu reakcji chemicznych, obronić jeden z następujących dwóch wzorów budowy:

1) budowę estru hydroksykrotonowego $\text{CH}_3\text{—C(OH)=CH—COOC}_2\text{H}_5$, zaproponowaną przez Geuthera, który odkrył ten związek;

2) budowę estru acetylooctowego $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$, zaproponowaną po raz pierwszy przez Franklanda i Duppa, którzy odkryli szereg reakcji syntetycznych zachodzących z tym estrem.

W wielu zbadanych reakcjach ester acetylooctowy reaguje w jednych przypadkach tak, jak gdyby miał budowę estru ketonokwasu, a w innych — zgodnie ze wzorem enolowym (jak ester hydroksykrotonowy). Zachodzi tu jeden z najbardziej typowych przypadków zjawiska tautomerii, czyli desmotropii (str. 293). Ten przykład jest właśnie jednym z najlepiej zbadanych przypadków wzajemnego stosunku substancji zawierających grupę karbonylową >CH—CO— i substancji zawierających hydroksyl przy wiązaniu etylenowym >C=C(OH)— , czyli *enoli*. Stosunek ten nazywa się *tautomerią keto-enolową*.

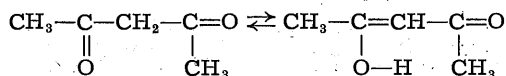
Widzieliśmy już, że w przypadkach najprostszych aldehydów i ketonów oraz odpowiednich alkoholi nienasyconych zjawisko rzeczywistej tautomerii nie daje się jeszcze zaobserwować, gdyż najprostsze enole tego szeregu, podobne do alkoholu winylowego, są bardzo nietrwałe i szybko przekształcają się całkowicie na związki z grupą karbonylową, tj. na aldehydy i ketony (str. 396).

Tautomeria występuje najwyraźniej w cząsteczkach mających co najmniej dwie grupy karbonylowe w położeniu β , np. w acetyloacetonie (str. 450), estrze malonowym (str. 459), estrze acetylooctowym i in.

Jak już wiadomo (str. 396), ugrupowanie enolowe jest o 13 kcal/mol (około) mniej korzystne pod względem energetycznym niż tautomeryczne z nim ugrupowanie z grupą karbonylową. Jeżeli jednak podwójne wią-

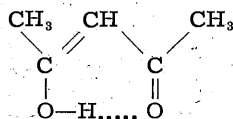
zanie ugrupowania enolowego stanowi układ sprzężony z innymi wiązaniami podwójnymi występującymi w cząsteczce (>C=C< lub >C=O), to energia potrzebna do enolizacji jest skompensowana całkowicie lub częściowo przez zmniejszenie energii kosztem układu wiązań sprzężonych.

Na przykład w przypadku acetyloacetonu



odmiana enolowa istnieje w rzeczywistości.

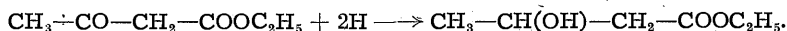
Poza tym, w przypadku acetyloacetonu może zachodzić dodatkowa stabilizacja enolu wskutek powstania wiązania wodorowego



gdyż odległość $\text{O}-\text{H} \cdots \cdots \text{O}$ odpowiada dokładnie odpowiednim odległościom w dimerach kwasów karboksylowych (str. 266).

Reakcje estru acetylooctowego. Spośród reakcji zwykłego estru acetylooctowego wskażemy następujące.

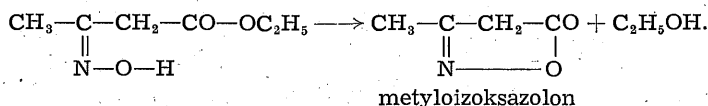
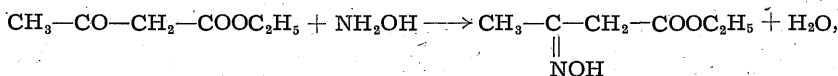
1. Redukcja za pomocą wodoru. Podczas redukcji estru acetylooctowego wodorem *in statu nascendi* powstaje β -hydroksykwas odpowiadający ketonokwasowi



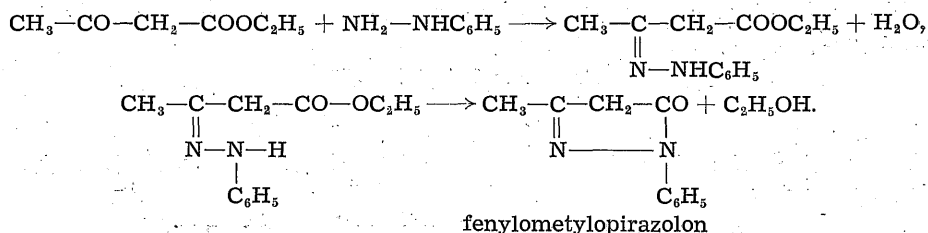
2. Działanie cyjanowodoru. Pod działaniem cyjanowodoru na ester acetylooctowy powstaje cyjanohydryna o budowie następującej: $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

3. Tworzenie pochodnych z kwaśnymi siarczynami. Z kwaśnym siarczynem sodowym powstaje produkt przyłączenia odpowiadający ketonom.

4. Działanie hydroksyloaminy. Oksym, który powinien powstać w wyniku normalnej reakcji z hydroksyloaminą, odszczepia cząsteczkę alkoholu i przekształca się na metyloizoksazonol:

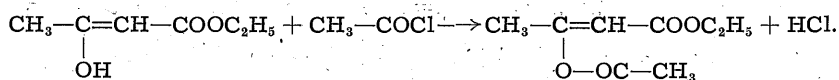


5. Działanie fenylohydrazyny. Pod działaniem fenylohydrazyny, jak i podczas reakcji z hydroksyloaminą, powstaje związek heterocykliczny — *fenylometylopirazon*:

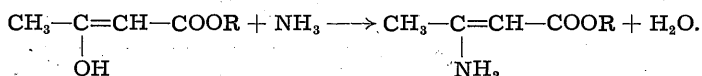


Wszystkie powyższe reakcje wyjaśnia dobrze ketonowa budowa estru acetylooctowego. Dalej podane są reakcje prowadzące do produktów o wiązaniu etylenowym, spokrewnionych z estrem hydroksykrotonowym.

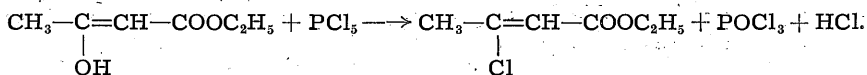
6. Działanie halogenków kwasów. Przez działanie chlorów kwasowych w obecności zasad organicznych (pirydyny) powstają estry kwasu hydroksykrotonowego



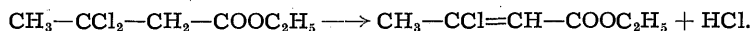
7. Działanie amoniaku. Przez działanie amoniaku powstaje kwas β -aminokrotonowy



8. Działanie pięciochlorku fosforu. Pod wpływem pięciochlorku fosforu powstaje ester β -chlorokrotonowy



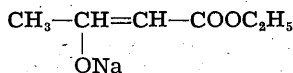
Powstanie tego estru może być jednak wytłumaczone odszczepieniem chlorowodoru od estru kwasu β,β -dwuchloromasłowego — produktu normalnej reakcji pomiędzy ketonem a pięciochlorkiem



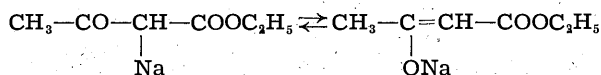
9. Reakcja z chlorkiem żelazowym. Zwykły ester acetylooctowy daje z chlorkiem żelazowym intensywne zabarwienie fioletowe. Reakcja ta jest nadzwyczaj charakterystyczna dla związków enolowych, a ketony nie dają jej wcale.

10. Syntezy z estrem acetylooctowym. Nadzwyczaj ważną cechą jest zdolność estru acetylooctowego do wymiany atomu wodoru na sól, z wytworzeniem związku zwanego *estrem sodoacetylooctowym*.

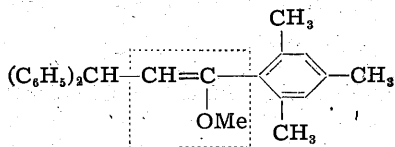
Reakcja ta zachodzi pod wpływem sodu lub przez ostrożne działanie wodnych lub alkoholowych roztworów alkaliów (alkoholanów). Ester sodoacetylooctowy, który jest produktem przejściowym w syntezie estru acetylooctowego (str. 528 i nast.), jest pochodną sodową odmiany enolowej estru acetylooctowego



To, że ester sodoacetylooctowy ma rzeczywiście taką budowę, a nie jest mieszaniną tautomerów

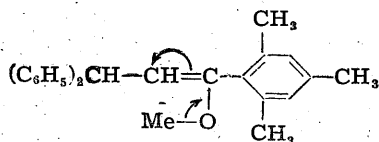


wynika z badań (Niesmiejano w i współprac.) enolanów sodowych, litowych i magnezowych β,β -dwufenylopropiomezytylenu, związku zupełnie analogicznego do estru acetylooctowego. Enolan ten ma budowę następującą:

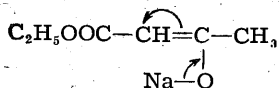


(część cząsteczki występująca również w estrze acetylooctowym została oprowadzona linią kropkowaną).

Istnienie odmian *cis* i *trans* tych enolanów, wydzielonych w stanie indywidualnym i niezdolnych do wzajemnego przechodzenia jeden w drugi w roztworach, dowodzi, że nie występuje tu tautomeria. Stereoizomeryczne enolany mogą wytwarzać zarówno C-pochodne, jak i O-pochodne, przy czym podczas wytwarzania O-pochodnych konfiguracja przestrzenna cząsteczki nie ulega zmianie. Zatem rozpatrywany związek może mieć jedynie budowę enolu, a jego dwukierunkowa zdolność do reagowania nie jest następstwem występowania tautomerii. Zdolność enolanów β,β -dwufenylopropiomezytylenu do wytwarzania zarówno O-pochodnych, jak i C-pochodnych można wyjaśnić efektem sprzężenia

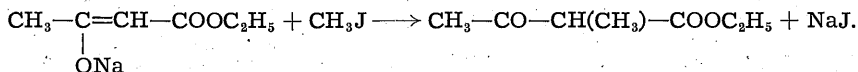


Analogicznie można wytłumaczyć dwukierunkową zdolność reagowania estru sodoacetylooctowego

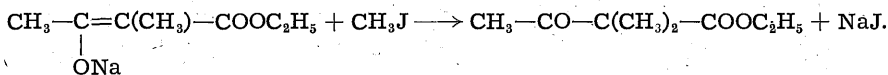


Nie zostało jednak dotychczas wyjaśnione, dlaczego np. halogenki alkilów reagują z estrum sodoacetylooctowym jedynie z wytworzeniem C-pochodnych, gdy tymczasem ester chlormrówkowy daje głównie O-pochodne.

W związkach powstających z estru sodoacetylooctowego, pod działaniem najrozmaitszych związków chlorowcowych, rodnik wchodzący do cząsteczki estru związany jest z atomem węgla. Tak np. z halogenków alkilów i estru sodoacetylooctowego powstają homologi estru acetylooctowego



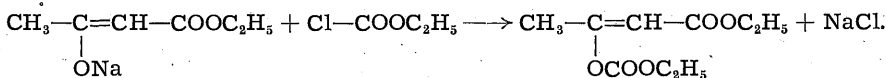
Jednopodstawione homologi estru acetylooctowego mogą wymieniać jeszcze jeden atom wodoru na sól i można z nimi wykonywać dalsze syntez, np.



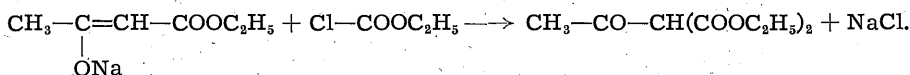
Dwupodstawione homologi estru acetylooctowego nie mogą już reagować z sodem i jednocześnie nie dają żadnych reakcji charakterystycznych dla enoli.

11. Tworzenie O-pochodnych. Rzadziej reaguje ester sodoacetylooctowy z wytworzeniem pochodnych estru kwasu hydroksykrotonowego, tj. nowowstępujący rodnik wiąże się z tlenem (powstają tzw. O-pochodne).

W ten sposób głównie reaguje z estrem sodoacetylooctowym ester kwasu chloromrówkowego



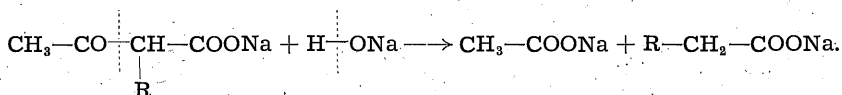
Jednak obok O-związku powstaje również i C-związek



12. Działanie kwasów i alkaliów. Z punktu widzenia syntez z estrem acetylooctowym bardzo ważne są przemiany tego estru i jego homologów zachodzące pod wpływem kwasów i alkaliów.

a. Ogrzewanie ze stężonymi alkaliami wywołuje tzw. *rozszczerzenie kwasowe* β -ketonokwasów powstających przez hydrolizę estru.

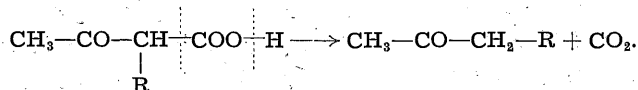
Cząsteczka β -ketonokwasu rozkłada się na dwie cząsteczki kwasów jednokarboksylowych, np.



Reakcja ta umożliwiła otrzymanie za pomocą syntez z estrem acetylooctowym, analogicznych do syntez z estrem malonowym (str. 457), wiel-

kiej liczby homologów kwasu octowego oraz szeregu kwasów bardziej złożonych.

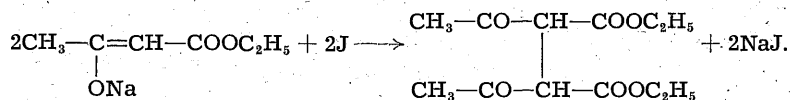
b. Rozcieńczone alkalia hydrolizują na zimno estry β -ketonokwasów z wytworzeniem alkoholu i soli β -ketonokwasu. Sól, a szczególnie łatwo wolny kwas, powstający przez zakwaszenie roztworu soli, rozkłada się podczas ogrzewania na CO_2 i keton (rozszczipienie ketonowe β -ketonokwasów)



Taka sama reakcja zachodzi podczas gotowania estrów β -ketonokwasów z kwasami mineralnymi.

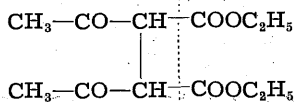
Rozszczipienie ketonowe pozwoliło na wykonanie bardzo wielu syntez ketonów.

13. Działanie jodu. Pod działaniem jodu na ester sodoacetylooctowy powstaje ester dwuacetylobursztynowy

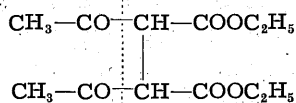


Powstały ester dwuacetylobursztynowy można poddać rozszczipieniu ketonowemu lub kwasowemu.

Podczas rozszczipienia ketonowego powstaje acetynyloaceton (str. 450)



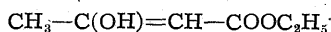
a podczas rozszczipienia kwasowego — mieszanina kwasu octowego i bursztynowego



Budowa „zwykłego” estru acetylooctowego. Kwestia budowy estru acetylooctowego została dopiero niedawno rozwiązana ostatecznie. Wyjaśnione zostało, że zwykły ester acetylooctowy nie jest substancją jednorodną, lecz *mieszaniną dwu substancji*, z których każda odpowiada jednemu ze wzorów przypisywanych estrowi acetylooctowemu. Te dwie substancje, tzn. właściwy ester acetylooctowy



i ester hydroksykrotonowy



mają własność bardzo charakterystyczną dla substancji tautomerycznych, mianowicie: obydwie odmiany tautomeryczne w stanie ciekłym i w roztworach mogą samorzutnie przechodzić wzajemnie jedna w drugą (zjawisko zwane *alelotropią*). Przemiana ta, podobnie jak i w przypadkach innych reakcji odwracalnych, ograniczona jest stałą równowagi, która zmienia się w zależności od warunków (np. temperatury, charakteru rozpuszczalnika). Jednak przejście tych obydwu odmian jednej w drugą zachodzi niekiedy tak wolno, że można zaobserwować przebieg tej przemiany już nawet w temperaturze pokojowej, a w temperaturach niskich można wydzielić obydwie odmiany w postaci czystej.

Występowanie w zwykłym (ciekłym) estrze acetylooctowym dwu substancji może być udowodnione w sposób następujący.

1. Jak już wiemy (str. 473 i nast.), szereg stałych fizycznych substancji można obliczyć na podstawie ich wzoru budowy. Szczególnie dokładnie może być obliczona refrakcja molowa. Badania refrakcji molowej, ciężaru właściwego i innych własności fizycznych wykazały, dla zwykłego estru acetylooctowego, że wielkości tych stałych są zawarte pomiędzy wartościami obliczonymi teoretycznie dla obydwu odmian. Znając wielkość tych stałych dla substancji czystych (na podstawie wyliczenia) można było określić, w jakim stosunku ilościowym występują obydwie odmiany.

Zmianę własności fizycznych świeżo przedestylowanego estru acetylooctowego (str. 536) można wytłumaczyć tym, że w temperaturze doświadczenia nie została osiągnięta równowaga pomiędzy obydwoma odmianami.

2. Ponieważ zabarwienie fioletowe z chlorkiem żelazowym dają tylko enole, przeto z intensywności tego zabarwienia można wnioskować o większej lub mniejszej zawartości odmiany enolowej w mieszaninie tautomerycznej. Ilościowe oznaczanie zawartości odmiany enolowej w ten sposób stało się możliwe dopiero po wydzieleniu jej w stanie czystym.

3. Według badań K. Meyera odmiana enolowa, podobnie jak i inne związki etylenowe, przyłącza brom, odmiana ketonowa reaguje z bromem bardzo wolno, a więc z ilości bromu, który przyłącza się do mieszaniny można oznaczyć zawartość odmiany enolowej.

Zawartość odmiany enolowej można również oznaczyć metodą Czugaiewa — Cerewitinowa (str. 325). Ze względu na silne działanie izomeryzujące związków magnezoorganicznych (str. 316) okazało się, że lepiej stosować tu dwumetylocynk lub jodek metylocynkowy, szczególnie gdy chodzi o związki o charakterze ketonowym.

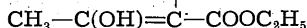
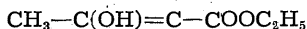
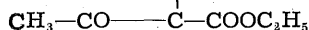
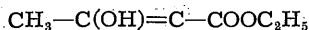
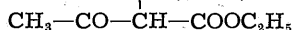
4. W końcu, Knorowi (1911) udało się wydzielić z roztworu estru acetylooctowego w eterze naftowym, ochłodzonego ciekłym powietrzem, substancję krystaliczną o temp. topn. -39° . Substancja ta okazała się czystą odmianą ketonową, tj. właściwym estrem acetylooctowym. Substancja świeżo otrzymana nie dawała reakcji z chlorkiem żelazowym, nie przyłączała bromu i miała własności fizyczne ściśle odpowiadające odmianie ketonowej. Stopiony czysty ester acetylooctowy przechodzi powoli podczas stania w zwykły ester acetylooctowy.

Knorr otrzymał również odmianę enolową, tj. ester hydroksykrotonowy, przez rozkład za pomocą kwasu solnego oziębionego estru sodoacetylooctowego, który stanowi wyłącznie pochodną odmiany enolowej. Ester kwasu hydroksykrotonowego otrzymany w ten sposób nie stanowił substancji całkowicie indywidualnej prawdopodobnie dlatego, że powstają tu jednocześnie obydwa możliwe stereoizomery (*cis* i *trans*).

Odmiana enolowa różni się od odmiany ketonowej tym, że natychmiast rozpuszcza się w alkaliach, przyłącza teoretyczną ilość bromu, daje intensywne zabarwienie z chlorkiem żelazowym itd.

Zwykły ester acetylooctowy, po ustaleniu się równowagi, zawiera ponad 90% odmiany ketonowej i tylko kilka procent odmiany enolowej.

Rozwiązanie zagadnienia tautomeryczności estru acetylooctowego poprzedzone było rozwiązaniem tego zagadnienia dla szeregu bardziej skomplikowanych przypadków tautomerii keto-enolowej, jak np. estru dwuacetylobursztynowego, dla którego wykryto trzy odmiany tautomeryczne (desmotropowe):



Zarówno tu, jak i w większości analogicznych przypadków możliwe jest występowanie szeregu postaci stereoizomerycznych.

Ester dwuacetylobursztynowy, jak i wiele innych związków występuje w zwykłej temperaturze w stanie stałym w odmianach tautomerycznych. Poza tym w pewnych przypadkach przemiana alelotropowa różnych odmian, jednej w drugą, zachodzi o wiele wolniej niż u estru acetylooctowego. Te okoliczności bardzo ułatwiają otrzymanie poszczególnych odmian w stanie czystym i badanie ich wzajemnych przemian.

Okazało się, że temperatura w większości przypadków stosunkowo mało wpływa na stan równowagi. Jednak w estrze acetylooctowym, świeżo przedestylowanym, często znajduje się dużo odmiany enolowej. Zjawisko to zostało wyjaśnione, gdy stwierdzono, że alkalia pochodzące ze szkła wywierają duże działanie katalityczne

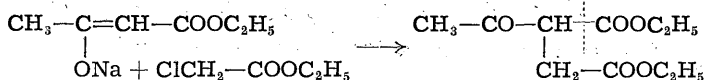
na przemianę obydwu odmian, wskutek czego podczas powolnej destylacji z kolby szklanej można prawie całkowicie zamienić zwykły ester acetylooctowy na odmianę enolową. Natomiast podczas destylacji z naczynia kwarcowego, nie wywierającego działania katalitycznego na tę przemianę, enol przechodzi w pierwszych porcjach destylatu, a następnie destyluje czysty ester acetylooctowy.

Poza tym okazało się, że na stan równowagi wpływają dość silnie rozpuszczalniki. Rozpuszczalniki dysocjujące elektrolitycznie sprzyjają powstawaniu odmiany ketonowej („ketyzują”), natomiast rozpuszczalniki niepolarne sprzyjają powstawaniu odmiany enolowej („enolizują”). Wynika to z następujących danych (obliczonych na podstawie przyłączania bromu do roztworów estru acetylooctowego w różnych rozpuszczalnikach w temp. 18°, po ustaleniu się równowagi pomiędzy obydwoma odmianami):

	Zawartość enolu w %		Zawartość enolu w %
Woda	0,4	Alkohol amyłowy	15,3
Alkohol metylowy		Eter etylowy	27,1
50%-owy	1,5	Dwusiarczek węgla	32,1
bezwodny	6,9	Heksan	46,4
Alkohol etylowy	12,0		

γ-Ketonokwasy

Kwas lewulinowy $\text{CH}_3\text{—CO—(CH}_2\text{)}_2\text{—COOH}$ jest najprostszym γ-ketonokwasem. Otrzymuje się go zwykle przez gotowanie heksoz ze stężonym kwasem solnym. Syntetycznie można go otrzymać z estru sodoacetylooctowego i estru kwasu chlorooctowego



Przez rozszczepienie ketonowe produktu reakcji powstaje kwas lewulinowy.

Kwas lewulinowy jest substancją krystaliczną o temp. topn. 37°; wrze z niewielkim rozkładem w temp. około 250°. Daje wszystkie reakcje ketonów, a więc: z cyjanowodorem wytwarza odpowiednią cyjanohydrynę $\text{CH}_3\text{—C(OH)(CN)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, z fenylohydrazyną — fenylohydrazon, z hydroksyloaminą — oksym itd. Przez redukcję kwasu lewulinowego powstaje γ-walerolakton. Grupa karboksylowa nadaje mu wszystkie typowe własności kwasów karboksylowych.

Ketonokwasy dwukarboksylowe

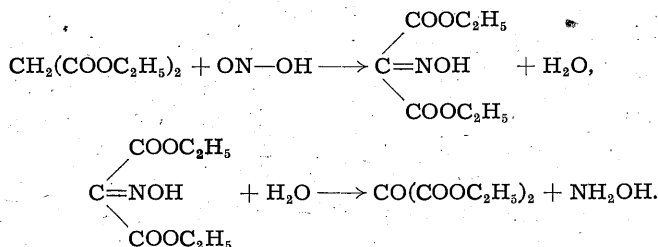
Kwas mezoksalowy HOOC—CO—COOH znany jest jedynie w postaci związku z wodą, któremu przypisuje się budowę dwuhydroksyzwiązku $\text{HOOC—C(OH)}_2\text{—COOH}$, podobnie jak i analogicznemu hydratowi kwasu

glioksalowego. Jego ester etylowy znany jest również w stanie bezwodnym jako olej zielonkawożółty, który łatwo jednak daje bezbarwny hydrat $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Kwas mezoksalowy można otrzymać przez działanie wody na kwas dwubromomalonowy



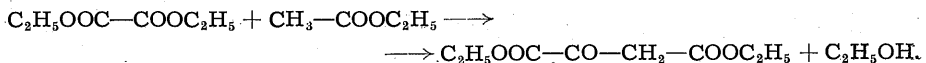
Ester kwasu mezoksalowego można otrzymać przez działanie kwasu azotawego na ester malonowy i odszczepienie hydroksyloaminy od powstałego estru izonitrozomalonowego:



Kwas mezoksalowy otrzymuje się również podczas utleniania kwasu moczowego.

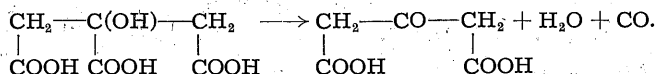
Kwas mezoksalowy daje wszystkie typowe reakcje ketonów i kwasów. Tworzy więc hydrazon i oksym; przez redukcję daje kwas tartronowy $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$. Podczas gotowania z wodą odszczepia dwutlenek węgla i daje kwas glioksalowy.

Kwas szczawiooctowy $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Ester tego kwasu powstaje łatwo przez kondensację szczawianu etylowego z octanem etylowym pod wpływem alkoholu sodowego



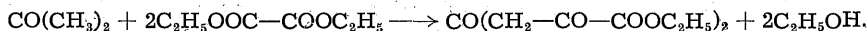
Ester szczawiooctowy podobnie jak ester acetylooctowy daje pochodną sodową, która może być stosowana do syntez. Badanie tautomeryczności tego estru wskazuje, że zawiera on dużo (ok. 80%) odmiany enolowej.

Kwas acetonodwukarboksylowy $\text{CO}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ powstaje łatwo przez działanie kwasu siarkowego na kwas cytrynowy

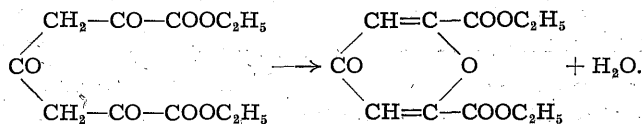


Kwas acetonodwukarboksylowy jest substancją krystaliczną (krystalizuje w postaci igieł). Jako β -ketonokwas rozkłada się w temp. 135° odszczepiając dwie cząsteczki CO_2 i dając aceton. Ester kwasu*acetonodwukarboksylowego ma własności analogiczne do własności estru acetylooctowego.

Kwas acetonodwuszczawioowy $\text{CO}(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH})_2$. Ester tego kwasu powstaje przez kondensację acetonu z estrem szczawioowym



Podczas przepuszczania chlorowodoru przez ester kwasu acetonodwuszcziawowego odszczepia się woda i powstaje ester kwasu heterocyklicznego zwanego kwasem chelidonowym



HYDROKSYPALDEHYDY I HYDROKSYKETONY WĘGLOWODANY (CUKRY)

Hydroksyaldehydy i hydroksyketony, które można nazywać również aldehydoalkoholami i ketonoalkoholami, zawierają jednocześnie grupy hydroksylowe (alkoholowe) i karbonylowe. Ta klasa związków ma szczególne znaczenie, gdyż substancje obejmowane dotąd nazwą węglowodanów*, są z nią blisko spokrewnione. Do węglowodanów zalicza się najprostsze substancje o charakterze cukrów: heksozy (cukier gronowy, cukier owocowy i in.) oraz ich pochodne bezwodnikowe (cukier trzcinowy, skrobia, celuloza i in.).

Nazwa „węglowodany” powstała stąd, że dawniej znano związki tej klasy jedynie o składzie odpowiadającym połączeniu węgla z wodą, np.: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($6\text{C} + 6\text{H}_2\text{O}$), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ($12\text{C} + 11\text{H}_2\text{O}$) i in. Później poznano wiele węglowodanów nie odpowiadających temu warunkowi, np. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$.

W 1927 r. Międzynarodowa Komisja Reformy Słownictwa Chemicznego zaproponowała zastąpienie terminu „węglowodany”, jako nie wyrażającego ani charakteru chemicznego, ani składu tej klasy związków, określeniem „glicydy”, pochodzącym od najbardziej rozpowszechnionego cukru — glikozy. Termin ten jednak do dziś nie rozpowszechnił się (podobnie jak i termin „lipidy” zamiast „tłuszcze” oraz termin „protydy” zamiast „białka”). Nazwy „węglowodany” lub „cukry” są dotąd ogólnie przyjęte.

Węglowodany są substancjami bardzo szeroko rozpowszechnionymi, szczególnie w świecie roślinnym: do 80% suchej masy roślin stanowią właśnie węglowodany. Zawartość ich w organizmach zwierzęcych jest znacznie mniejsza i wynosi około 2% suchej masy.

Podczas asymilacji węgla z dwutlenku węgla atmosfery (fotosynteza) przez rośliny zielone węglowodany powstają przypuszczalnie już w bardzo wczesnych stadiach tego procesu, a węglowodan złożony — skrobia — jest jednym z ważniejszych produktów fotosyntezy w roślinach. Węglowodany syntetyzowane przez rośliny są ważnymi substancjami pokarmowymi dla organizmów zwierzęcych. Pewne pochodne węglowodanów wy-

* Nazwa „węglowodany” była zaproponowana w 1844 r. przez K. Schmidta, profesora uniwersytetu jurjewskiego (Jurjew dawniej Dorpat, przyp. tłum.).

kazują silne działanie fizjologiczne i są absolutnie niezbędne do normalnego funkcjonowania organizmu ludzkiego (np. witamina C — kwas askorbinowy — heparyna i in.).

Otoczki komórek roślinnych składają się głównie z węglowodanów (celuloza). Węglowodany te po odpowiedniej obróbce wykorzystywane są do wyrobu tkanin, papieru, pewnych rodzajów włókna sztucznego itp.

Wieloletnie badania budowy węglowodanów wykazały, że węglowodany proste, czyli cukry proste, w postaci krystalicznej są wewnętrznymi cyklicznymi półacetalami wielowodorotlenowych aldehydo- lub ketonoalkoholi. W roztworach odmiany cykliczne są w stanie równowagi ze swoimi odmianami niecyklicznymi, mającymi budowę prawdziwych wielowodorotlenowych aldehydo- lub ketonoalkoholi.

W zależności od zdolności do hydrolizy węglowodany dzieli się na dwie grupy:

- 1) węglowodany proste (cukry proste), czyli monosacharydy lub monozy — niezdolne do hydrolizy;
- 2) węglowodany złożone (cukry złożone), czyli polisacharydy lub poliozy — zdolne do hydrolizy na cukry proste (monozy).

Węglowodany proste, czyli cukry proste (monosacharydy, czyli monozy)

Budowa monoz. Budowa najprostszych hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, o dwóch lub trzech atomach węgla, wynika bezpośrednio z ich własności i sposobów otrzymywania. Natomiast ustalenie budowy hydroksyaldehydów i hydroksyketonów zawierających cztery i więcej atomów węgla w cząsteczce, tj. węglowodanów prostych, czyli monosacharydów (monoz), stanowiło zadanie znacznie trudniejsze.

Poglądy na istotę i budowę monoz urabiały się stopniowo. W 1861 r. Butlerow pierwszy zsyntetyzował substancję o charakterze cukru. Było to zdarzenie bardzo ważne w dopiero powstającej chemii cukrów, zdarzenie, które wymierzyło jeszcze jeden poważny cios witalistycznym poglądom w chemii organicznej. W następnych latach osiągnięto ogromne postępy dzięki pracom innych uczonych, a przede wszystkim Kilianiego i E. Fischera; uzyskano wtedy istotne dane o budowie monosacharydów. Po ostatecznym ugruntowaniu się teorii stereochemicznej w chemii organicznej zbadano wzajemne stosunki pomiędzy licznymi stereoizomerami cukrów i zsyntetyzowano niektóre ważniejsze cukry proste.

Na podstawie wszystkich tych badań do lat dziewięćdziesiątych zeszłego stulecia panował pogląd, że cukry proste są wielowodorotlenowymi aldehydo- lub ketonoalkoholami o łańcuchu otwartym.

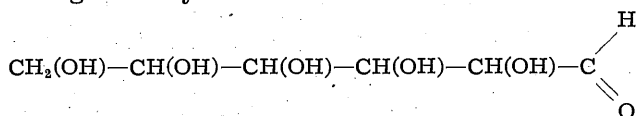
Następnie jednak poglądy te zmieniły się bardzo istotnie. Opierając się na pra-

cach i poglądach Kolliego* i Tollensa zaczęto uważać monosacharydy za substancje mające w postaci krystalicznej budowę pierścieniowych półacetalu wielowodorotlenowych aldehydo- i ketonoalkoholi. Okazało się, że w roztworach cykliczne hemiacetale przechodzą częściowo w tautomeryczne odmiany łańcuchowe — prawdziwe aldehydo- i ketonoalkohole. W okresie lat 1920—1935 wysiłki badaczy (Irvine'a, Hawortha i in.) skierowane były głównie w kierunku wyjaśnienia, jakiej właściwie pierścienie istnieją w zwykłych postaciach monosacharydów. Odmianami aldehydowymi lub ketonowymi podówczas prawie nie zajmowano się.

W ostatnich latach, poczynwszy od 1930 r., kierunek badań w tej dziedzinie można scharakteryzować jako pogłębianie i rozwijanie poglądów wcześniejszych. Odmiany aldehydowe i ketonowe znów przyciągają uwagę uczonych; badaniom przemian tautomerycznych pomiędzy odmianami cyklicznymi, jak również i odmianami łańcuchowymi poświęcone jest mnóstwo prac, jednak wiele zagadnień jest jeszcze nie rozwiązanych.

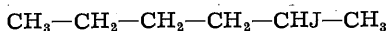
Aldehydowe (ketonowe) wzory monoz. Pierwsze dane dotyczące budowy węglowodanów uzyskał Berthelot w 1860 r. Na podstawie faktu tworzenia przez glikozę $C_6H_{12}O_6$ estrów podczas ogrzewania jej z kwasami organicznymi Berthelot wywnioskował, że glikoza jest alkoholem wielowodorotlenowym.

W 1869 r. Kolli wykazał, że podczas reakcji glikozy z chlorkiem acetylu, przebiegającej prawie ilościowo, do cząsteczki glikozy wstępują cztery grupy acetylowe i atom chloru zamiast, najwidoczniej, pięciu grup wodorotlenowych, tzn. glikoza powinna być alkoholem pięciowodorotlenowym. Ponieważ glikoza ma własności redukujące i może utleniać się na kwas o tej samej liczbie atomów węgla, można sądzić, że szósty atom tlenu glikozy wchodzi w skład grupy aldehydowej. Na tej podstawie zaproponowano (Baeyer, Fittig, 1870—1871) dla glikozy wzór pięciowodorotlenowego aldehydoalkoholu



Później uzyskano szereg dowodów potwierdzających słuszność tego wzoru.

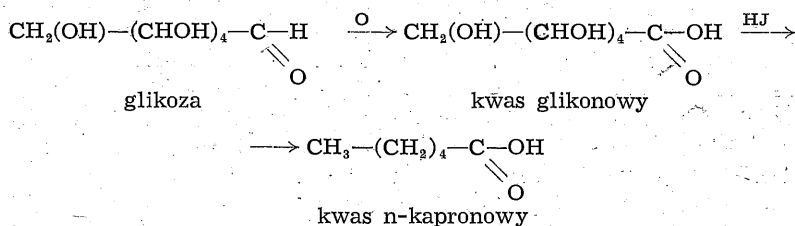
Obecność w glikozie łańcucha normalnego sześciu atomów węgla została udowodniona przez redukcję glikozy jodowodorem, w wyniku czego powstaje drugorzędowy jodek n-heksylu (2-jodoheksan) o budowie



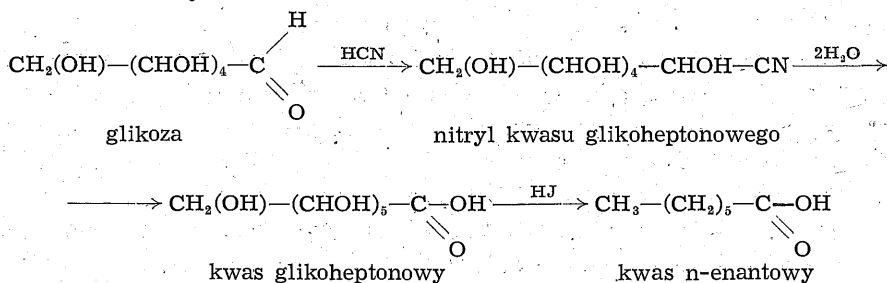
Prócz tego przez utlenienie glikozy wodą bromową otrzymuje się je-

* Aleksander Andriejewicz Kolli (1840—1916), wykładowca uniwersytetu moskiewskiego, a następnie profesor Katedry Chemii Wyższej Szkoły Technicznej w Moskwie. Szereg jego prac ma zasadnicze znaczenie w chemii węglowodanów: stwierdził on obecność pięciu grup wodorotlenowych w glikozie, pierwszy zaproponował cykliczne wzory monosacharydów i pierwszy zsyntetyzował dwucukier (disacharyd) itd.

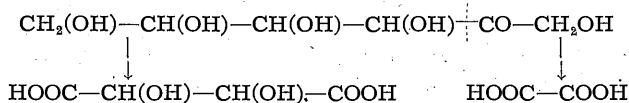
dnozasadowy kwas glikonowy, który redukowany jodowodem daje kwas n-kapronowy



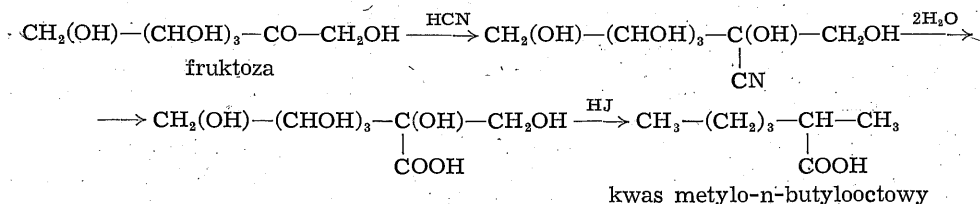
Obecności grupy aldehydowej w glikozie dowodzi przyłączanie się cyjanowodoru (Kilian, 1887), analogiczne do przyłączania się cyjanowodoru do aldehydów



Izomer glikozy — *fruktoza*, mająca taki sam skład $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — przez energiczne utlenienie kwasem azotowym rozkłada się na kwas winowy i kwas szczawiowy. Staje się to zrozumiałe, jeżeli założymy, że w cząsteczce fruktozy obecna jest grupa ketonowa jako drugi człon sześcioczłonowego łańcucha węglowego:



Fruktoza również przyłącza cyjanowodor, lecz przez hydrolizę powstałego w ten sposób nitrylu tworzy się hydroksykwas o łańcuchu rozgałęzionym. Przez redukcję tego hydroksykwasu powstaje kwas metylo-n-butylooctowy (czyli 2-metylokapronowy), co potwierdza, że fruktoza jest pięciowodorotlenowym ketonoalkoholem



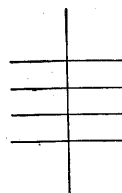
Monozy zawierające, tak jak glikoza, grupy aldehydowe nazywają się *aldozami*, a monozy zawierające grupy ketonowe — *ketozami*.

Ogromna większość naturalnych monosacharydów zawiera nierozgałęziony łańcuch węglowy; monozy o łańcuchu rozgałęzionym spotykane są tylko wyjątkowo.

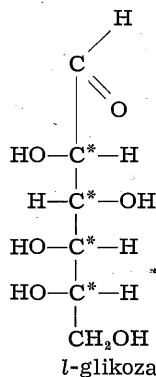
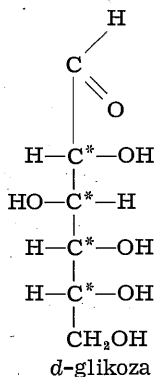
Monozy dzieli się również, według liczby atomów węgla związanego z tlenem, na: *tetrozy* zawierające łańcuch z czterech takich atomów węgla, *pentozy* (z pięciu atomów), *heksozy* (z sześciu), *heptozy* (z siedmiu), *oktozy* (z ośmiu), *nonozy* (z dziewięciu takich atomów węgla) itd.*

Podane nazwy stosuje się zwykle tylko do monoz, w cząsteczkach których liczba atomów tlenu równa jest liczbie atomów węgla, tj. do tautomerów aldehydo- i ketonoalkoholi zawierających grupy wodorotlenowe przy każdym atomie węgla, oprócz atomów węgla tworzących grupy karbonylowe, np. $\text{CH}_2(\text{OH})-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$. Natomiast związek $\text{CH}_3-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$ nazywa się metylopentozą, a nie heksozą.

Przestrzenna konfiguracja monoz; szeregi d i l. Monozy zawierają asymetryczne atomy węgla; tak np. w tetrozach są dwa takie atomy, w pentozach — trzy, a w heksozach — cztery. Dzięki temu wśród cukrów prostych spotykamy liczne stereoizomery, których budowę dobrze wyrażają wzory rzutowe Fischera (str. 510 i nast.). Uproszczony rzut szkieletu węglowego cząsteczki heksozy (z czterema asymetrycznymi atomami węgla jest przedstawiony na rysunku 40. Zgodnie ze wzorem $N = 2^n$ dla aldoheksozy mającej cztery asymetryczne atomy węgla liczba stereoizomerów wynosi $2^4 = 16$ (jednym z nich jest naturalna glikoza). Połowa optycznie czynnych aldoheksoz (jak również i ketoheksoz) jest *antymerami* (*antypodami*) drugiej połowy stereoizomerów. W ten sposób 16 stereoizomerów aldoheksoz tworzy 8 par antymerów, tak samo jak 4 stereoizomery układu o dwóch asymetrycznych atomach węgla tworzą 2 pary antymerów (str. 511). Na przykład naturalnemu cukrowi prostemu, tzw. *d-glikozie*, odpowiada syntetycznie otrzymany antymer, *l-glikoza*

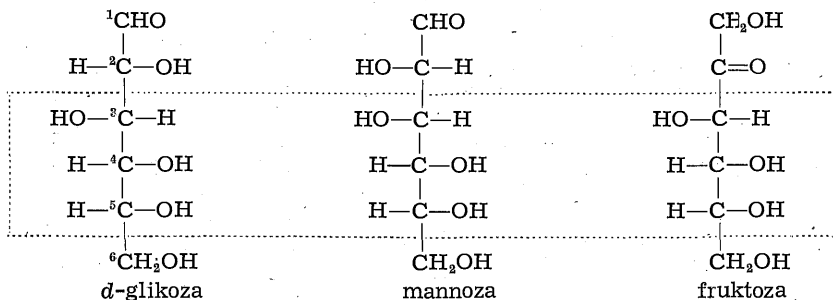


Rys. 40.



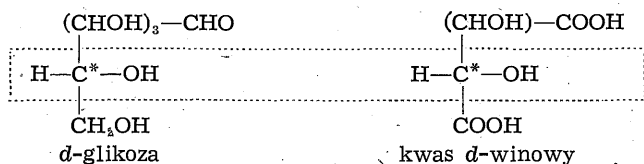
* Aldehydo- i ketonoalkoholi o mniejszej od czterech liczbie atomów węgla związanego z tlenem nie zalicza się do monoz.

Oznaczenie wzajemnego położenia grup H i OH przy każdym asymetrycznym atomie węgla jest zadaniem trudnym; rozwiązanie jego jest w dużym stopniu zasługą Fischera*. Zwrócił on uwagę na fakt, że konfiguracja trzech asymetrycznych atomów w cząsteczkach wszystkich znanych wówczas heksoz naturalnych jest jednakowa, a mianowicie:



Tożsamości konfiguracji asymetrycznych atomów 3, 4 i 5 dowodzi reakcja z fenylhydrazyną (str. 564 i nast.), w wyniku której znikają różnice budowy przy węglach 1 i 2, wskutek czego ze wszystkich trzech wymienionych wyżej heksoz otrzymuje się ten sam związek.

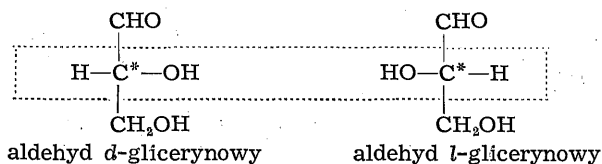
Fischer zaproponował, aby tę grupę cukrów nazywać szeregiem *d*, dla podkreślenia podobieństwa ich konfiguracji z konfiguracją naturalnej (prawoskrętnej) *d*-glikozy. Antypody tych cukrów, otrzymywane syntetycznie, zaliczono do szeregu *l*. Fischer ustalił genetyczny związek naturalnej glikozy z kwasem *d*-winowym wykazując, że konfiguracja atomu 5 (asymetrycznego) *d*-glikozy, najbardziej oddalonego od grupy karbonylowej, jest identyczna z konfiguracją każdego z dwóch asymetrycznych atomów kwasu *d*-winowego



Ponieważ kwasy winowe nie należą do klasy hydroksyaldehydów i analogia ta jest w pewnym stopniu przypadkowa, uznano za słuszniejsze — w celu ustalania przynależności cukru do szeregu *d* lub *l* — porównywanie rozmieszczenia atomu H i grupy OH przy ostatnim asymetrycznym atomie węgla z położeniem tych grup w prawoskrętnym i lewoskrętnym

* Emil Fischer (1852—1919), chemik niemiecki, uczeń Baeyera, wsławił się szczególnie badaniami na szeroką skalę pochodnych kwasu moczowego, monosacharydów, polipeptydów i garbników.

aldehydzie glicerynowym, najprostszym hydroksyaldehydzie o jednym asymetrycznym atomie węgla (R o z a n o w)



Na str. 548 podany jest schemat zależności genetycznych pomiędzy aldehydem d-glicerynowym a tetrozami, pentozami i heksozami szeregu d.

W przypadku związków o wielu asymetrycznych atomach węgla znaki d i l w ogóle nie wskazują kierunku skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego przez roztwór danego związku, gdyż skręcalność jego zależy od położenia podstawników przy wszystkich atomach asymetrycznych. Na przykład naturalna fruktoza, należąca do szeregu d, skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo. W celu jednoczesnego oznaczenia przynależności monoz do szeregu d lub l oraz kierunku jej skręcalności, pomiędzy literą d lub l a nazwą cukru umieszcza się w nawiasie znak (+) lub (-), określający skręcalność w prawo lub w lewo. W ten sposób naturalną glikozę oznacza się terminem d(+)-glikoza, a naturalną fruktozę — terminem d(-)-fruktoza.

Ostatnio konfigurację monoz, tj. przynależność do szeregu d i l, coraz częściej oznacza się dużymi literami D i L.

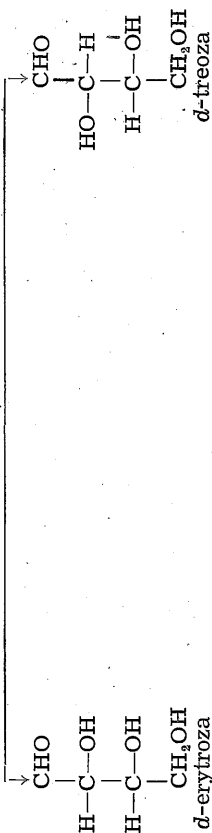
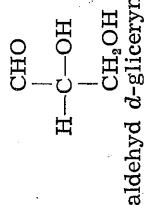
Cykliczne (półacetalowe) wzory budowy monoz. Chociaż aldehydowe i ketonowe wzory budowy cukrów prostych dobrze tłumaczyły wiele ich reakcji, to jednak wkrótce zaczęły gromadzić się fakty, których te wzory nie mogły wyjaśnić.

1. Okazało się, że *aldoheksozy* zdolne są do pewnych reakcji charakterystycznych dla aldehydów (utlenianie, przyłączanie HCN i in.), ale innych własności aldehydów nie wykazują. Na przykład glikoza nie daje w zwykłych warunkach reakcji barwnej z kwasem fuksynosiarkawym (reakcja Schiffa), nie tworzy związku z kwaśnym siarczynem sodowym i nie ulega pewnym innym reakcjom charakterystycznym dla aldehydów.

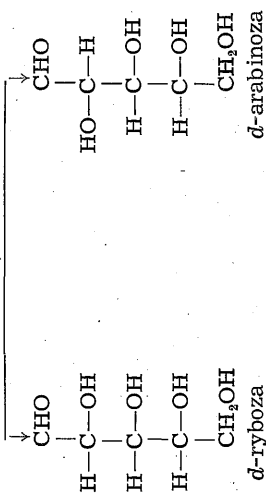
2. Skręcalność właściwa świeżo przygotowanych roztworów monoz zmienia się z biegiem czasu. Zjawisko to nazywa się *mutarotacją* (czasem *mutirotacją*).

3. Sposoby tworzenia się i własności pewnych pochodnych monoz, a w szczególności tzw. *alkiloglikozydów*, są niezrozumiałe, jeżeli przyjmiemy dla monoz wzory wielohydroksyaldehydów lub wielohydroksyketonów. Glikozydy tworzą się przez ogrzewanie cukrów prostych z alkoholami w obecności małych ilości suchego chlorowodoru. Przez ogrza-

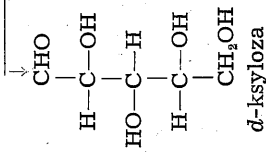
Aldehyd *d*-glicerynowy i aldozy szeregu *d* o 4, 5 i 6 atomach węgla



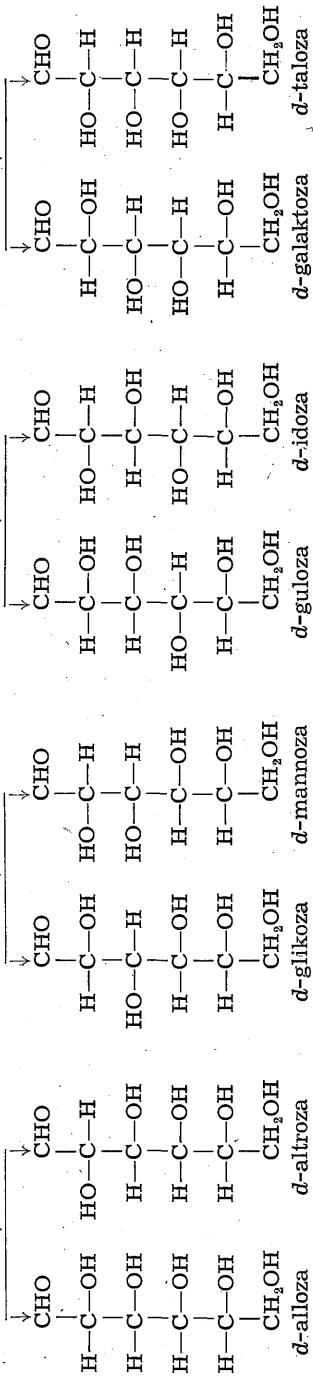
Tetrozy



Pentozy



Pentozy

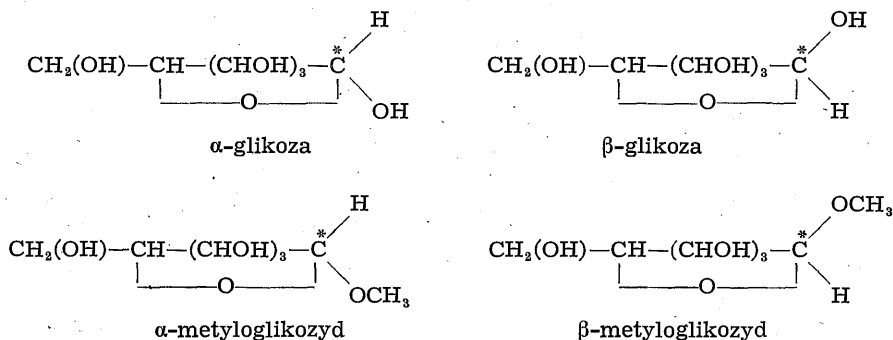


Heksozy

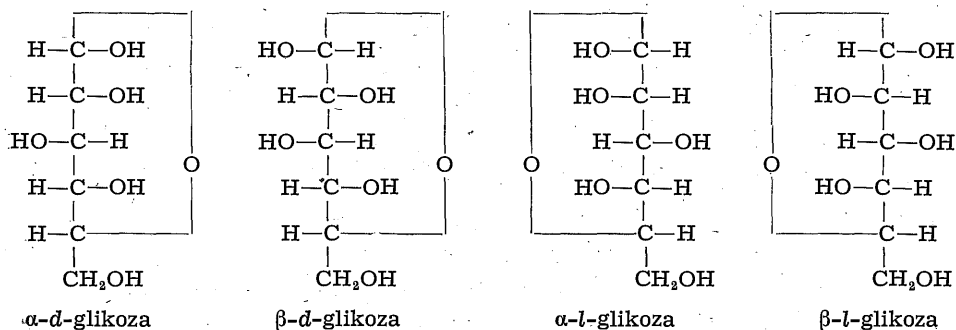
Heksozy

W najnowszych pracach, jak zobaczymy dalej, stwierdzono, że monozy takie, jak glikoza, mannoza i galaktoza, zawierają pierścienie nie pięcioczłonowe (γ -tlenkowe), lecz sześcioczłonowe (δ -tlenkowe).

Odmiany α i β monoz. Wskutek powstania nowego asymetrycznego atomu węgla, tworzącego przedtem grupę karbonylową, każda cykliczna odmiana monoz, jak również jej pochodne powinny istnieć w dwóch modyfikacjach. Takie modyfikacje były początkowo nie znane, jednak później otrzymano dwie stereoizomeryczne odmiany metyloglikozydu, nazwane α - i β -glikozydami (E. Fischer, van Ekenstein, 1892—1894), a następnie wyodrębniono i obie odmiany wolnej glikozy (Tanret, 1895) oraz innych monosacharydów. Przez analogię z α - i β -glikozydami nazwano je odmianami α i β :



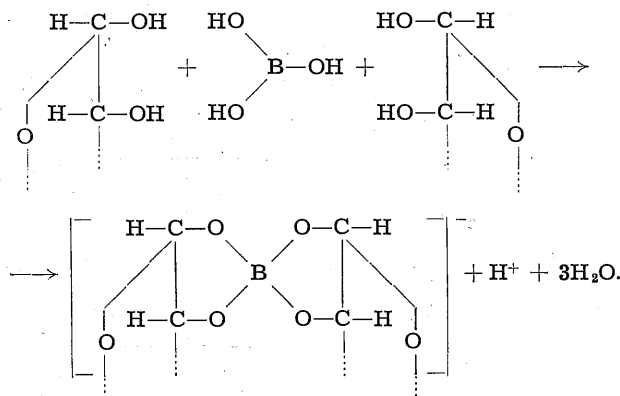
Możliwość istnienia odmian α i β nie zależy od liczby członów pierścienia, co widać z podanych wzorów. Odmianą α nazywa się tę odmianę, w której położenie grupy hydroksylowej jest takie samo, jak grupy hydroksylowej (wolnej lub biorącej udział w utworzeniu pierścienia tlenkowego) przy asymetrycznym atomie węgla określającym przynależność do szeregu *d* lub *l* (str. 546). We wzorach rzutowych odmian α monoz szeregu *d* półacetalowy hydroksyl piszemy więc z prawej strony, a dla odmian α szeregu *l* — z lewej strony:



Niekiedy odmiany α i β nazywa się *anamerami* (z grec. *ana* — w górę), gdyż w pionowo ułożonych wzorach aldoz odmiany te różnią się konfiguracją przy pierwszym, pisanym zwykle u góry atomie węgla.

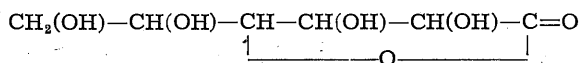
Przynależność danej odmiany badanego cukru do szeregu α lub β ustala się zwykle przez porównanie położenia półacetalowej grupy hydroksylowej w stosunku do położenia hydroksylu na węglu sąsiednim. W tym celu często posługujemy się oznaczeniem przewodnictwa elektrycznego roztworu kwasu borowego w obecności badanej odmiany cukru.

Jeżeli obie grupy wodorotlenowe znajdują się z tej samej strony płaszczyzny pierścienia tlenkowego (położenie *cis*), to wówczas kwas borowy tworzy z glikozą silnie zdysocjowany, a więc o dużym przewodnictwie w roztworze kwas kompleksowy



Przy położeniu *trans* tych grup wodorotlenowych tworzenie się kwasów kompleksowych jest niemożliwe ze względów sterycznych i wówczas roztwory mają małe przewodnictwo elektryczne. W ten sposób stwierdzono, że α -glikoza ma układ *cis* grup wodorotlenowych, a β -glikoza — układ *trans* (Boeseken, 1913).

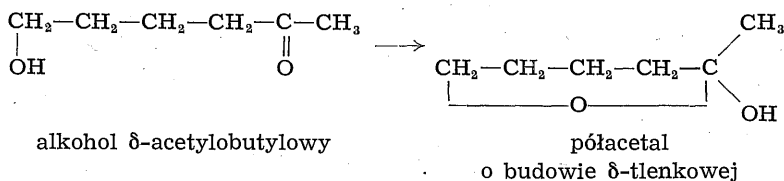
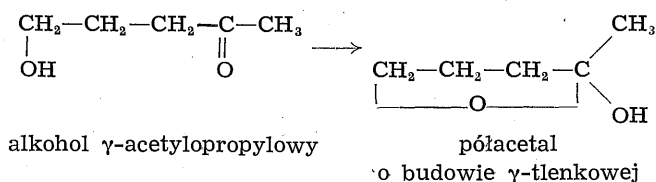
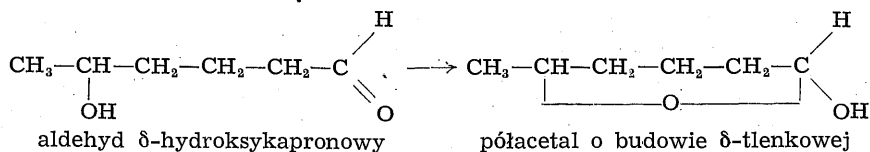
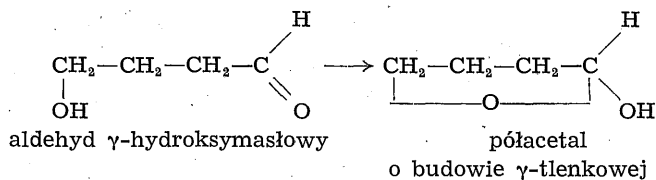
Rodzaj pierścieni tlenkowych monoz. Piranozy i furanozy. Od czasu prac Tollensa, a zwłaszcza po sformułowaniu teorii napięć Baeyera*, przyjmowano w cyklicznych hemiacetalach monoz istnienie pierścieni pięciocłonowych, γ -tlenkowych. Uważano, że przejawia się tu zakładana przez teorię napięć łatwość tworzenia się pierścieni pięciocłonowych. Jako dowód pośredni podawano fakt, że np. laktony kwasów aldonowych są γ -laktonami



* O zastosowaniu teorii napięć Baeyera do wyjaśnienia stopnia trwałości pierścieni patrz t. II.

W latach 20-tych bieżącego wieku powstały jednak wątpliwości co do słuszności wzorów z pierścieniami pięciocłonowymi.

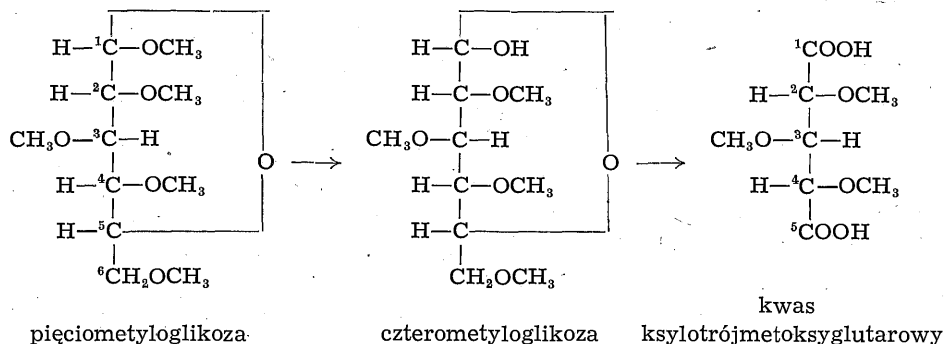
Stwierdzono, że w zależności od wzajemnego położenia grup wodorotlenowej i karbonylowej monohydroksyaldehydy i monohydroksykemony (które można uważać za uproszczone „modele” monosacharydów) samorzutnie i łatwo przekształcają się w odpowiednie cykliczne acetale, i to nie tylko pięciocłonowe (γ -tlenkowe), lecz i sześciocłonowe (δ -tlenkowe):



Badania przeprowadzone w latach 1925—1930 wykazały, że monosacharydy (glikoza, mannoza, galaktoza i in.) z reguły zawierają pierścienie sześciocłonowe, a nie pięciocłonowe.

Ha w o r t h opracował następującą metodę badania budowy pierścienia. W cząsteczce monozy, np. glikozy, wymienia się wszystkie atomy wodoru grup wodorotlenowych na grupy metylowe. Otrzymaną pochodną pięciometylową hydrolizuje się za pomocą rozcieńczonego kwasu, wskutek czego hydrolizie ulega tylko grupa metoksyłowa przy pierwszym atomie węgla (w tych warunkach grupy metoksyłowe przy pozostałych atomach węgla, związane eterowo, nie ulegają hydrolizie). Otrzy-

maną czterometyloglikozę utlenia się kwasem azotowym. Z produktów utlenienia wydzielono jako dwuamid kwas trójmetoksyglutarowy (jeden z jego izomerów — kwas ksylotrójmetoksyglutarowy):



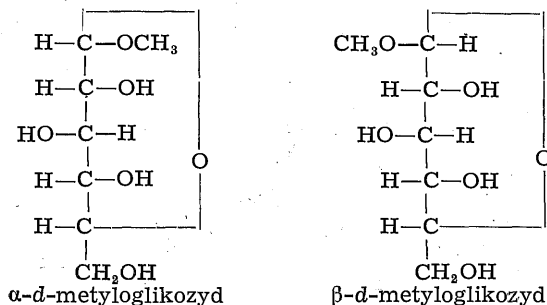
Otrzymanie przez utlenienie czterometyloglikozy związku zawierającego przy atomie 4 węgla grupę metoksyową jest bezspornym dowodem, że atom 4 węgla wyjściowego cukru nie mógł brać udziału w tworzeniu pierścienia hemiacetalowego. Stąd wynika, że glikoza zawiera pierścień nie pięcioczłonowy (γ -tlenkowy), lecz sześcioczłonowy (δ -tlenkowy).

Obecność pierścieni sześcioczłonowych w monosacharydach była później udowodniona i innymi metodami, a zwłaszcza przez utlenianie kwasem nadjodowym (str. 555 i nast.).

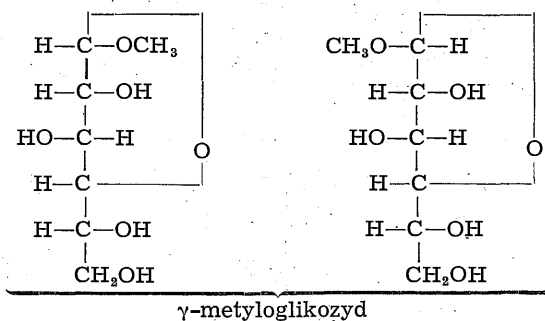
Pewne pochodne cukrów, jak również i same monozy w roztworach wodnych zawierają (w małych ilościach) odmiany izomeryczne o pierścieniach pięcioczłonowych.

E. Fischer już w 1914 r. wyodrębnił oprócz α - i β -metyloglikozydów jeszcze trzeci metyloglikozyd, który nazwał γ -glikozydem*.

Glikozyd ten okazał się mieszaniną dwóch glikozydów o pierścieniach pięcioczłonowych. Glikozydy te różnią się od siebie tym samym, czym różnią się wzajemnie α - i β -metyloglikozydy o pierścieniach sześcioczłonowych:



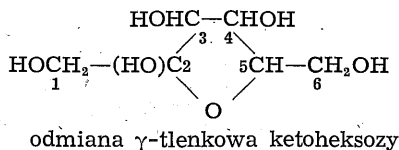
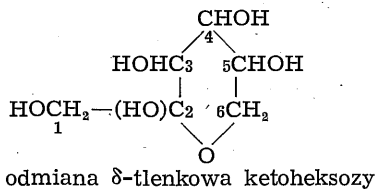
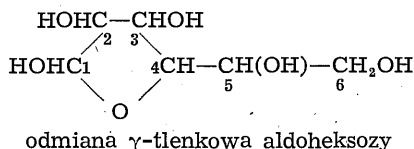
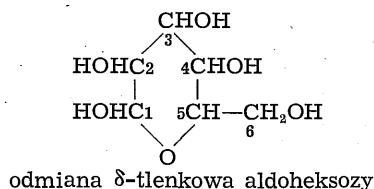
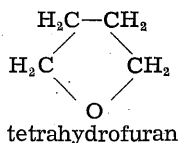
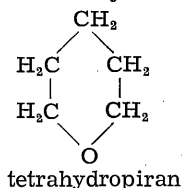
* W danym przypadku Fischer nie wiązał z literą γ żadnych poglądów co do budowy.



Monosacharydy wchodzące w skład pewnych polisacharydów zawierają czasem pierścienie pięcioczłonowe. Tak np. w cukrze trzcinowym oraz w inulinie reszta fruktozy zawiera pierścień pięcioczłonowy, γ -tlenkowy (str. 604, 637).

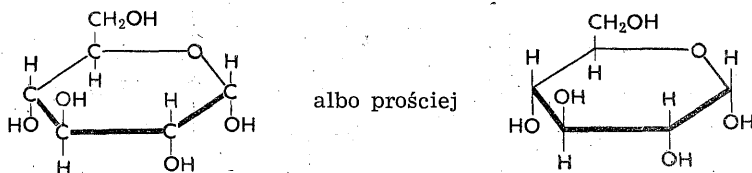
W wodnych roztworach cukrów prostych nie wykryto odmian tautomerycznych z pierścieniami trój-, cztero- i siedmioczłonowymi (tzn. α -, β - i ϵ -tlenkowymi), chociaż w specjalnych warunkach pochodne tych odmian można otrzymać.

Tlenkowe odmiany monosacharydów można z całą słuszością uważać za pochodne układów heterocyklicznych: sześcioczłonowe — za pochodne *piranu*, a pięcioczłonowe — za pochodne *furanu*, ściślej — za pochodne tetrahydropiranu i tetrahydrofuranu:



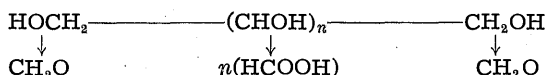
Haworth zaproponował dla monosacharydów nowe słownictwo i nowy sposób umownego perspektywicznego wyrażania ich budowy wskazującej bardzo poglądowo wzajemne ułożenie grup wodorotlenowych w przestrzeni. Według tego słownictwa δ -tlenkowe odmiany cukrów prostych nazywają się *piranozami*, a γ -tlenkowe — *furanozami*, przy

czym początkowe sylaby zwykłej nazwy cukru dodaje się w przedrostku. W ten sposób np. prawoskrętna α -glikoza otrzymuje nazwę α -d(+)-glikopiranozy



Zwykła fruktoza (z pierścieniem δ -tlenkowym) nazywa się *fruktopiranozą*, natomiast jej odmiana (z pierścieniem γ -tlenkowym) wchodząca w skład cukru trzcinowego nazywa się *fruktofuranozą*.

Oznaczanie budowy monosacharydów metodą utlenienia kwasem nadjodowym. W ostatnich latach w celu zbadania rodzaju pierścienia, będącego podstawą budowy monosacharydu, stosowana jest szeroko metoda utleniania kwasem nadjodowym. Stwierdzono (Malaprade, 1928), że podczas utleniania wielowodorotlenowych alkoholi kwasem nadjodowym ulegają rozerwowaniu wiązania pomiędzy każdą parą sąsiadujących ze sobą atomów węgla, przy których znajdowały się grupy wodorotlenowe. Każda końcowa grupa CH_2OH odrywając się tworzy cząsteczkę aldehydu mrówkowego, a każda odszczepiająca się grupa CHOH — cząsteczkę kwasu mrówkowego

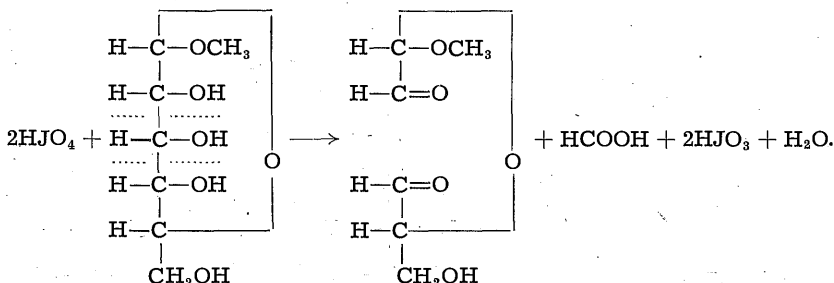


Ponieważ utlenienie przebiega ilościowo, w danym przypadku według równania $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH} + (n+1)\text{HJO}_4 \rightarrow 2\text{CH}_2\text{O} + n\text{HCOOH} + (n+1)\text{HJO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, z ilości zużytego kwasu nadjodowego można określić liczbę grup wodorotlenowych w cząsteczce alkoholu.

Jak wykazali Jackson i Hudson (1937), utlenienie glikozydów przebiega analogicznie.

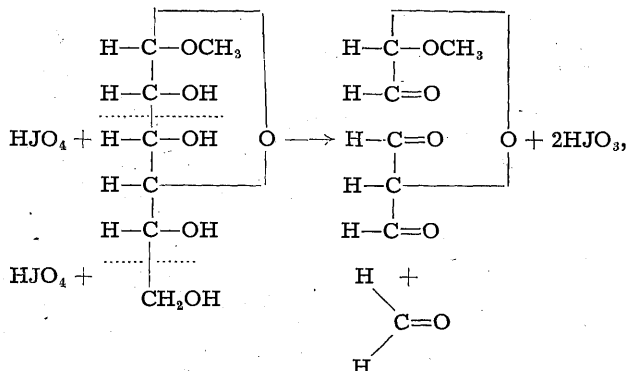
Dlatego też metoda utleniania kwasem nadjodowym została zastosowana do wyjaśnienia budowy licznych monosacharydów (po przekształceniu ich w glikozydy), jak również i polisacharydów (str. 599, 605 i 625).

Utlenienie glikozydu z pierścieniem sześcioczołowym (*piranozydu*) przebiega według schematu



Jak widać z tego schematu, ugrupowania przy węglu 2 i 4 dają grupy aldehydowe, ale nie odrywają się, gdyż przy węglach sąsiednich nie ma grup wodorotlenowych. Ugrupowanie przy węglu 3 daje cząsteczkę kwasu mrówkowego.

Utlenienie glikozydu z pierścieniem pięciocłonowym (furanozydu) zachodzi według następującego równania:



tn. w tym przypadku też zostają zużyte dwie cząsteczki kwasu nadjodowego, ale nie tworzy się kwas mrówkowy, lecz powstaje cząsteczka aldehydu mrówkowego.

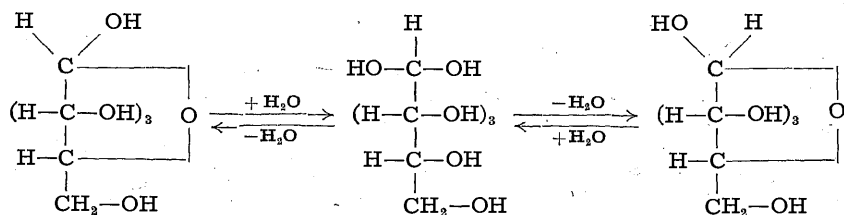
Tautomeria monoz w roztworach. Założenie istnienia tautomerii monoz w roztworach, jak również stwierdzenie przewagi odmian cyklicznych w roztworach wodnych pozwoliły na wytłumaczenie wszystkich osobliwości cukrów, wydających się dawniej niezrozumiałymi.

Wspomniane już zjawisko mutarotacji (str. 547) zostało wyjaśnione prawie wyczerpująco. Ustalono, że stałe krystaliczne monosacharydy zawierają pierścienie sześciocłonowe, są więc piranozami. W zależności od warunków krystalizacji można otrzymać czystą α -piranozę lub czystą β -piranozę. Po rozpuszczeniu którejkolwiek z odmian jednorodnych ustala się w roztworze równowaga pomiędzy różnymi stereoizomerami (α - i β -piranozami oraz α - i β -furanozami), przy czym wielkość skręcalności właściwej płaszczyzny światła spolaryzowanego zmienia się od wielkości charakterystycznej dla tego lub innego czystego izomeru aż do pewnej wielkości pośredniej (patrz np. str. 577).

Mutarotacja ulega silnemu przyspieszeniu w obecności zasad.

Roztwór, w którym nastąpiła już równowaga, wykazuje stałą skręcalność płaszczyzny polaryzacji (w danych warunkach temperatury, stężenia roztworu i in.).

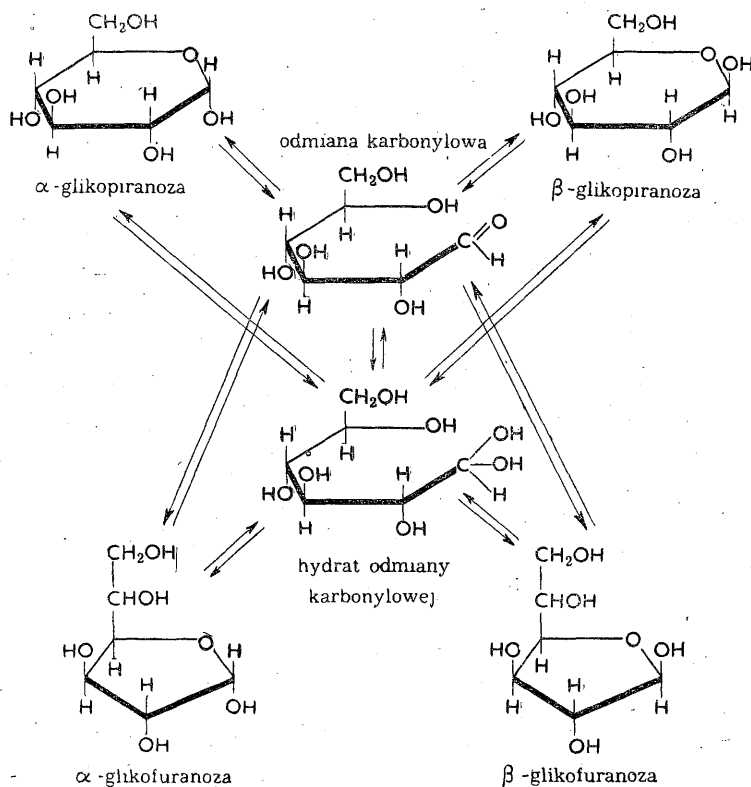
Wyjaśnienie możliwości wzajemnego przechodzenia w siebie odmian α i β upatrywano z początku w przejściowym tworzeniu się formy uwodnionej monosacharydu



Jednak dalsze badania zjawiska mutarotacji samych monosacharydów i pewnych ich pochodnych w rozpuszczalnikach niewodnych doprowadziły do wniosku, że formą przejściową podczas mutarotacji może być nie forma uwodniona, lecz odmiana niepięścieniowa z wolną grupą aldehydową lub ketonową, odmiana karbonylowa (odmiana *okso*).

Prawdopodobnie w zależności od warunków (w szczególności od temperatury) formą przejściową podczas wzajemnych przegrupowań odmian α i β (piranoz i furanoz) może być zarówno odmiana karbonylowa, jak również i jej hydrat.

Skomplikowany układ równowagi dynamicznej w wodnym roztworze glikozy należy przypuszczalnie wyrazić następującym schematem:



Brak pewnych reakcji aldehydowych, okazywany przez monosacharydy, tłumaczy się występowaniem znikomych tylko ilości odmian aldehydowych lub ketonowych (odmian karbonylowych) w wodnych roztworach monoz, gdyż przeważają w nich odmiany cykliczne.

Aldehydową reakcję z kwasem fuksynosiarkawym, nie przebiegającą w zwykłych warunkach, można wykonać, jak się okazało, stosując odczynnik przygotowany w specjalny sposób (bez nadmiaru kwasu siarkawego). Stwierdzono również możli-

odmian karbonylowych jest znikoma, tzn. są one w małym stopniu zdecydylizowane, przy czym różne aldozy są zdecydylizowane w różnym stopniu. W roztworach aldopentoz $C_5H_{10}O_5$ zawartość odmian karbonylowych jest znacznie większa niż w roztworach aldoheksoz $C_6H_{12}O_6$. W roztworach glikoza jest, prawdopodobnie, najmniej zdecydylizowaną aldoheksozą. Ketozy są zdecydylizowane w roztworach w o wiele większym stopniu niż aldozy.

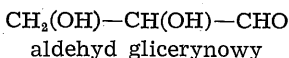
Stopień decyklizacji, zależny od trwałości odmian cyklicznych, uwarunkowany jest przypuszczalnie całą konfiguracją danego monosacharydu. Rozpatrzenie modeli cząsteczek monosacharydów (uwzględniających odległości pomiędzy atomami, ich ułożenie względem siebie, kąty pomiędzy wiązaniami itd.) prowadzi do wniosku, że największą trwałość wykazują odmiany cykliczne mające grupy wodorotlenowe rozmieszczone najbardziej symetrycznie w przestrzeni w stosunku do atomu tlenu pierścienia. Z aldoheksoz do takich należy glikoza, a z aldopentoz — ksyloza. Niesymetryczne rozmieszczenie grup wodorotlenowych zmniejsza trwałość pierścienia i sprzyja decyklizacji (S t i e p a n i e n k o).

Już dawno zwrócono uwagę na to, że *in vitro* (z łac. — w szkle) cukry wykazują znaczną trwałość, gdy tymczasem w organizmach, *in vivo* (z łac. — w żywym), nadzwyczaj szybko przebiegają zarówno procesy rozszczepiania monosacharydów (fermentacja, utlenianie), jak i procesy syntezy (np. tworzenie skrobi, glikogenu). Gdy Fischer otrzymał γ -metyloglikozyd i okazało się, że ulega on hydrolizie pod wpływem rozcieńczonych kwasów prawie 100 razy szybciej niż zwykłe α - i β -glikozydy, powstała myśl, że w organizmach glikoza w normalnych warunkach przechodzi w specjalną, „czynną” postać.

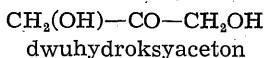
Taką nieznaną aktywną formę zaczęto nazywać γ -cukrem, nie wiążąc początkowo z nazwą żadnych poglądów co do budowy. Później, gdy w γ -glikozoidach stwierdzono obecność pierścienia pięcioczłonowego, „ γ -cukrami” zaczęto nazywać furanozy. Następnie okazało się jednak, że największą reaktywność mają nie furanozy, lecz odmiany karbonylowe. Oprócz tego wykryto, że podczas przemiany węglowodanowej cukry proste, zanim ulegną rozszczepieniu, są z reguły przekształcane w estry fosforowe (str. 581). „Aktywowanie” cukrów polega prawdopodobnie na fosforylowaniu, sprzyjającym decyklizacji cząsteczek monosacharydu.

Sposoby otrzymywania hydroksyaldehydów, hydroksyketonów i monosacharydów.

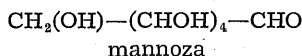
1. Utlenianie alkoholi wielowodorotlenowych. Przez utlenienie np. glikolu etylenowego CH_2OH-CH_2OH można otrzymać najprostszy hydroksyaldehyd $CH_2OH-CHO$, zwany zwykle aldehydem glikolowym. Przez utlenienie gliceryny można otrzymać hydroksyaldehyd



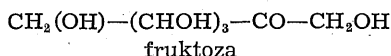
i hydroksyketon



Przez utlenianie wyższych alkoholi wielowodorotlenowych można otrzymać cukry proste, zarówno aldozy, jak i ketozy. Na przykład przez utlenienie mannitu powstaje aldohekszoza

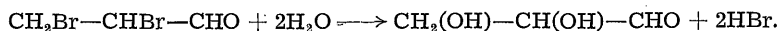


i ketohekszoza



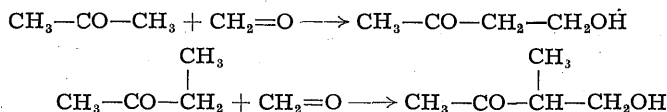
Interesujące jest, że przekształcenie alkoholi wielowodorotlenowych w ketozy może być dokonane za pomocą utlenienia biologicznego, np. za pomocą enzymu wytwarzanego przez tzw. bakterię sorbozy.

2. Wymiana chlorowców na grupy wodorotlenowe w pochodnych chlorowcowych aldehydów i ketonów. Na przykład:

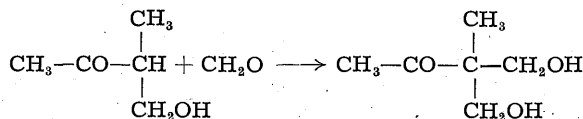


3. Kondensacja aldehydów, ketonów lub aldehydów z ketonami (str. 238 i nast.). Przez kondensację dwóch cząsteczek aldehydu octowego otrzymuje się aldol $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CHO}$, będący jednym z najprostszych β -hydroksyaldehydów. Przez kondensację acetonu powstaje alkohol dwuacetonowy $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ itd.

Podczas kondensacji acetonu lub metyloetyloketonu z aldehydem mrówkowym, która przebiega łatwo pod wpływem małych ilości wodorotlenków metali alkalicznych, tworzy się 3-ketobutanol-1 (alkohol β -acetyloetylowy) i 2-metylo-3-ketobutanol-1 (alkohol β -acetylopropylowy):



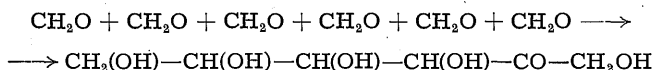
Z nadmiarem aldehydu mrówkowego reakcja ta może przebiegać dalej, jeżeli atom węgla sąsiadujący z grupą karbonylową jest jeszcze uwodorniony



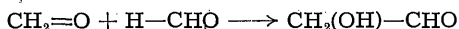
Przez kondensację aldehydu mrówkowego pod wpływem wody wapiennej lub barytowej otrzymuje się mieszaninę hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, w której znajdują się również i heksozy. W ten sposób po raz pierwszy już Butlerow w r. 1861 otrzymał gęsty syrop, w którym stwierdził obecność substancji o charakterze cukru, nazwaną przez niego metylenitanem. Butlerow właśnie zwrócił uwagę na znaczenie tej pierwszej sztucznej syntezy substancji należącej do klasy węglowodanów. Następnie

z syropu takiego, zawierającego mieszaninę heksoz, Fischer wyodrębnił heksozę nazwaną przez niego *akrozą*. Jest ona optycznie nieczynna, jak wszystkie związki syntetyczne. Fischer wykazał, że akroza stanowi mieszaninę racemiczną antypodów ketozy $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$, a mianowicie: naturalnej fruktozy (*d*-fruktozy) i jej antypodu (*l*-fruktozy), nie spotykanej w przyrodzie.

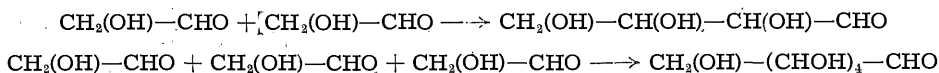
Kondensacja aldehydu mrówkowego na akrozę przebiega według następującego schematu



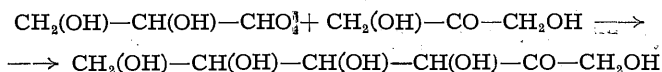
Prawdopodobnie, jak później stwierdzono, reakcja ta przebiega przez stadia związków pośrednich, w których biorą udział mniejsze liczby cząsteczek aldehydu mrówkowego. Tak np. podczas kondensacji aldehydu mrówkowego pod działaniem węgla wapniowego otrzymuje się oprócz innych produktów aldehyd glikolowy, tworzący się wskutek kondensacji aldolowej dwóch cząsteczek aldehydu mrówkowego



Wyższe monosacharydy można otrzymać także przez kondensację niższych hydroksyaldehydów. W ten sposób przez kondensację dwóch lub trzech cząsteczek aldehydu glikolowego otrzymano tetrozę i heksozę:



Akrozę (*dl*-fruktozę) otrzymano również przez kondensację tzw. „glicerozy“, tj. mieszaniny aldehydu glicerynowego i dwuhydroksyacetonu, powstającej podczas ostrożnego utleniania gliceryny

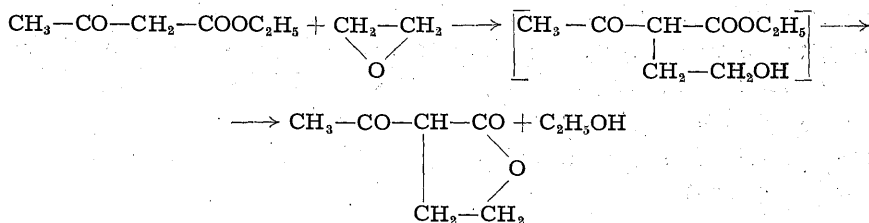


Oprócz tego akrozę otrzymano przez kondensację aldehydu glicerynowego w momencie jego powstawania podczas działania roztworów zasad na aldehyd dwubromopropionowy (str. 401), powstały przez przyłączenie bromu do akroleiny. Ta właśnie reakcja dała początek nazwie akroza. Jest jednak niewątpliwe, że w tym przypadku utworzenie się akrozy (*dl*-fruktozy) związane jest z przegrupowaniem atomów, gdyż normalnym produktem reakcji powinna być nie keto-, lecz aldoheksoza.

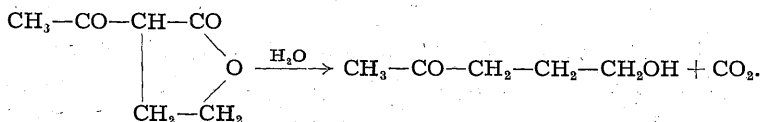
Synteza monosacharydów z aldehydów i ketonów za pomocą kondensacji aldolowej odgrywa dużą rolę w procesach biologicznych.

4. Kondensacja estru sodoacetylooctowego z tlenkiem etylenu. W ten sposób można łatwo otrzymać alkohol γ -acetylopropylowy, czyli

4-ketopentanol-1 (Knunjanec, Czelincew i Osjetrowa). Schematycznie reakcję można przedstawić w sposób następujący:



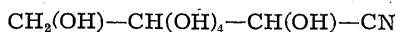
Powstający lakton hydrolizuje się następnie za pomocą rozcieńczonych kwasów



5. Hydroliza polisacharydów i glikozydów. Monosacharydy otrzymuje się często w wyniku reakcji przyłączenia wody (hydrolizy) do polisacharydów i glikozydów.

6. Redukcja kwasów aldonowych. Aldozy można otrzymać przez redukcję odpowiednich jednokarboksylowych wielowodorotlenowych hydroksykwasów, tzw. kwasów aldonowych (str. 564). Łatwo ulegają redukcji (np. ortęcią sodową) nie same hydroksykwasy, lecz ich laktony. Na przykład aldohexozy tworzą się łatwo przez redukcję laktonów odpowiednich kwasów heksonowych.

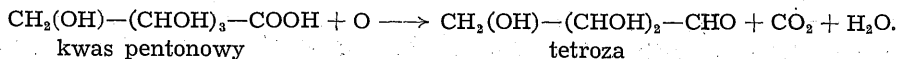
Reakcja ta pozwala na przejście od niższych monoz do wyższych. Przez przyłączenie cyjanowodoru np. do glikozy otrzymuje się nitryl



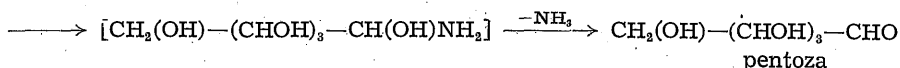
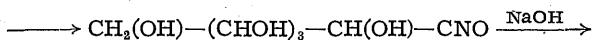
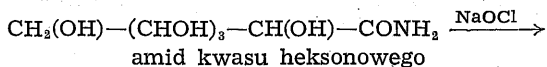
który przez hydrolizę daje kwas glikoheptonowy; przez redukcję tego laktonu powstaje aldohexyza. W ten sposób Fischer potrafił stopniowo zsyntetyzować nonozy.

7. Rozszczepienie związków zawierających większą liczbę atomów węgla w cząsteczce. Nadzwyczaj ważnymi sposobami otrzymywania hydroksyaldehydów, a w szczególności monoz, są metody polegające na rozszczepianiu łańcucha węglowego. Korzystając z nich można dokonać stopniowego przejścia od monoz wyższych do niższych.

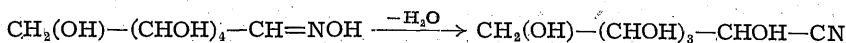
Tak np. przez utlenienie kwasów aldonowych za pomocą nadtlenu wodoru w obecności octanu żelazowego można otrzymać monozy uboższą o jeden atom węgla w cząsteczce, np.



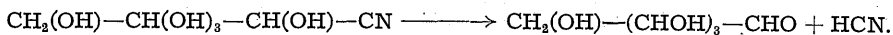
Podobne przejście osiąga się przez działanie soli kwasu podchlorawego (w środowisku zasadowym) na amidy kwasów aldonowych, np.



Wreszcie, oksymy heksoz pod działaniem bezwodnika octowego mogą tracić cząsteczkę wody i dawać nitryle kwasów heksonowych



które pod wpływem amoniakalnego roztworu tlenku srebrowego odszczepiają cząsteczkę cyjanowodoru tworząc niższe monozy



Własności hydroksyaldehydów, hydroksyketonów i monosacharydów.

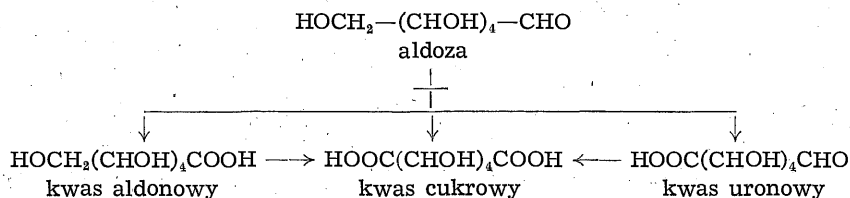
Niżsi przedstawiciele tych klas są zwykle bezbarwnymi cieczami, a wielowodorotlenowe hydroksyaldehydy i hydroksyketony są substancjami krystalicznymi lub czasem gęstymi syropami. Związki te są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, gorzej rozpuszczalne w alkoholu i nierozpuszczalne w eterze. Wiele z nich ma smak słodki, właściwy cukrom.

Ze względu na to, że większa część reakcji monoz odpowiada ich odmianom hydroksyaldehydowym lub hydroksyketonowym, własności monosacharydów omówimy razem z własnościami hydroksyaldehydów i hydroksyketonów posługując się, dla wygody, wzorami łańcuchowymi. Wzory cykliczne, tlenkowe, będziemy stosować tylko wtedy, gdy będą występowały specyficzne własności monosacharydów, wynikające z ich budowy cyklicznej.

1. **Utlenianie.** Hydroksyaldehydy i aldomonozy utleniają się łatwo, przy czym w zależności od warunków reakcji otrzymuje się bardzo różnorodne produkty utlenienia. Przez ostrożne utlenienie hydroksyaldehydów można otrzymać kwasy jednokarboksylowe o takiej samej liczbie atomów węgla: z monoz otrzymuje się kwasy aldonowe (tetronowe, pentonowe, heksonowe i inne *kwasy onowe*).

W celu otrzymania kwasów aldonowych utlenia się zwykle aldozy w środowisku kwaśnym za pomocą chloru, bromu, podchlorynu lub rozcienzonego kwasu azotowego. Przez bardziej energiczne utlenianie aldoz, np. stężonym kwasem azotowym, oprócz grupy aldehydowej utlenia się jeszcze pierwszorzędowa grupa alkoholowa i tworzą się dwukarboksylowe hydroksykwasy, tzw. *kwasy cukrowe*. Produktami utlenienia aldoz są również *kwasy uronowe* (str. 582), np. kwas glikuronowy, powstający z glikozy, galakturonowy — z galaktozy itd. Podczas tworzenia się kwa-

sów uronowych utlenieniu ulega pierwszorzędowa grupa alkoholowa aldozy, tak że na końcu łańcucha powstaje grupa karboksylowa, a grupa aldehydowa nie ulega zmianie



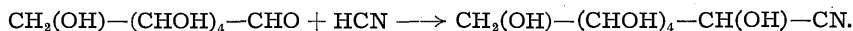
Podczas utleniania hydroksyketonów, jak również podczas mniej ostrożnego utleniania hydroksyaldehydów następuje rozszczepienie cząsteczki.

W czasie utleniania monosacharydów w środowisku alkalicznym zachodzi daleko posunięty rozkład z utworzeniem szeregu produktów, w tej liczbie i takich, które się bardzo łatwo utleniają. Dlatego też monosacharydy, jak również hydroksyaldehydy i α -hydroksyketony (w których grupa wodorotlenowa związana jest z atomem węgla sąsiadującym z grupą karbonylową) są silnymi środkami redukującymi. Podobnie jak aldehydy, redukują one amoniakalny tlenek srebrowy, tworząc lustro metaliczne, jak również redukują płyn Fehlinga, strącając czerwony tlenek miedziawy.

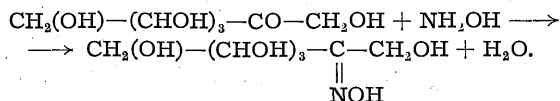
Redukcję płynu Fehlinga przez cukry proste stosuje się do ilościowego oznaczania przez miareczkowanie (według objętości zużytego płynu Fehlinga) lub metodą wagową (według masy strąconego tlenku miedziawego).

2. Redukcja. Ostrożna redukcja hydroksyaldehydów, hydroksyketonów i monoz prowadzi do powstania odpowiednich alkoholi wielowodorotlenowych; z monoz powstają tetryty, pentyty, hekstyty i in. (str. 442).

3. Przyłączanie cyjanowodoru. Hydroksyaldehydy, hydroksyketony i monozy przyłączają cyjanowodor dając nityle wyższych kwasów onowych (str. 544).

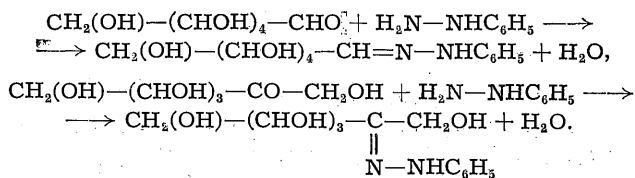


4. Działanie hydroksyloaminy. Przez działanie hydroksyloaminy powstają oksymy monoz, np.

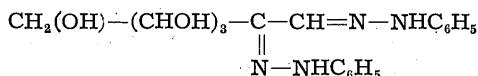


5. Działanie fenylohydrazyny. Jedną z najważniejszych reakcji, która pozwala wyodrębnić poszczególne monozy w stanie czystym i umożliwia zidentyfikowanie monoz rozmaitego pochodzenia, jest reakcja ich z fenylohydrazyną.

W pierwszym stadium fenylohydrazyna działa na monozy tak samo, jak na najprostsze aldehydy i ketony, tzn. wydziela się cząsteczka wody i powstaje fenylohydrazon:



Podczas ogrzewania otrzymanych hydrazonów z fenylohydrazyną lub przez ogrzewanie monoz z nadmiarem fenylohydrazyny działa ona z początku utleniająco na pierwszo- lub drugorzędową grupę alkoholową sąsiadującą z grupą karbonylową i utlenia ją na grupę karbonylową. Fenylohydrazyna redukuje się przy tym na anilinę i amoniak. Nowopowstała grupa karbonylowa (aldehydowa w przypadku ketoz, a ketonowa w przypadku aldoz) reaguje z trzecią cząsteczką fenylohydrazyny tworząc tzw. *osazon* monozy



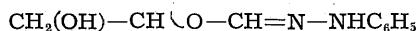
Jeżeli konfiguracje trzech ostatnich asymetrycznych atomów węgla w cząsteczkach aldozy i ketozy są jednakowe, to i z aldozy, i z ketozy powstanie osazon o tej samej budowie; tak jest np. z glikozą i fruktozą.

Hydrazony i osazony monoz zwykle krystalizują dobrze. Pewne hydrazony i liczne osazony są w wodzie trudno rozpuszczalne, dzięki czemu można je łatwo wyodrębnić w stanie krystalicznym z wodnych roztworów monoz.

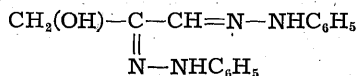
Jest interesujące, że metylofenylohydrazyna $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{N}-\text{NH}_2$ daje osazony tylko z ketozami, a z aldozami tworzy jedynie łatwo rozpuszczalne hydrazony, co pozwala (za pomocą tego odczynnika) oddzielać aldozy od ketoz.

Podczas działania kwasów na hydrazony zachodzi reakcja odwrotna do reakcji powstawania hydrazonów, tzn. przyłącza się cząsteczka wody i tworzą się: wyjściowa monoza i fenylohydrazyna. Pod działaniem kwasów osazony mogą odszczepiać obie reszty fenylohydrazyny dając związki zwane *osonami*, zawierające dwie grupy karbonylowe obok siebie: $\text{CH}_2(\text{OH})-(\text{CHOH})_3-\text{CO}-\text{CHO}$.

Analogiczne reakcje dają z fenylohydrazyną wszystkie prostsze hydroksyaldehydy i hydroksyketony, które zawierają grupę hydroksylową w sąsiedztwie grupy karbonylowej. Na przykład aldehyd glicerynowy daje hydrazon



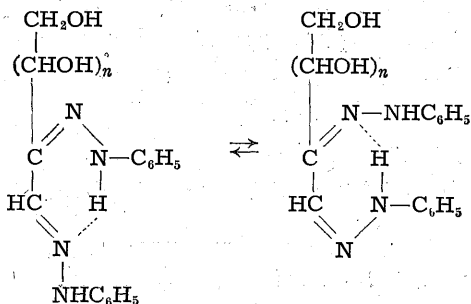
i osazon



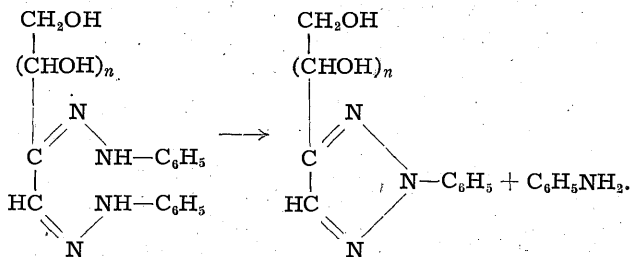
Ten sam osazon otrzymuje się również z dwuhydroksyacetonu.

Do chwili obecnej nie jest ostatecznie stwierdzone, dlaczego w czasie tworzenia się osazonów reakcja zatrzymuje się po związaniu dwóch reszt fenylohydrazyny, dlaczego nie następuje utlenienie przy trzecim atomie węgla, związanie trzeciej reszty fenylohydrazyny itd.

W ostatnich latach zjawisko to próbuje się wyjaśnić stabilizacją cząsteczki osazonu wskutek utworzenia wiązania wodorowego i zamknięcia tautomerycznego chelatowego (kleszczowego) pierścienia sześciocłonowego



W celu identyfikacji cukrów osazoni ich można przekształcić przez gotowanie z CuSO_4 w pochodne triazolu, tzw. *osotriazole*

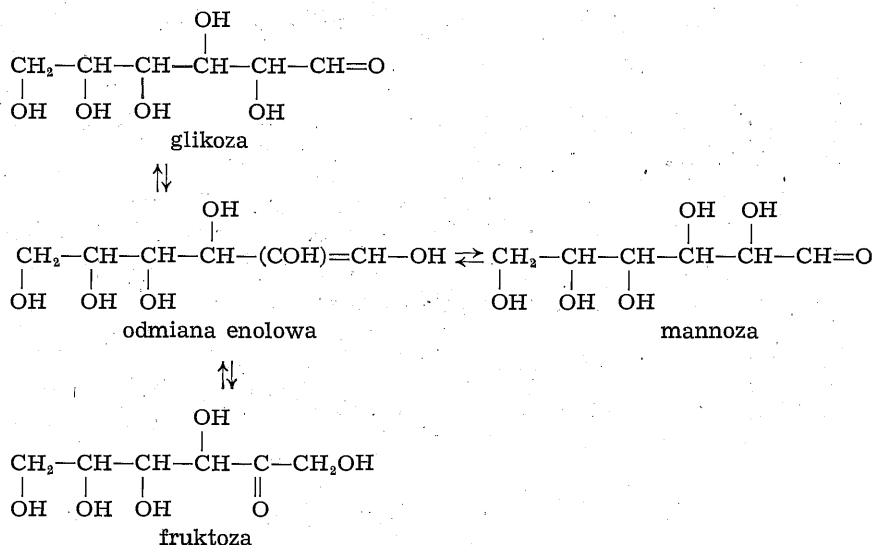


Osotriazole mają wyższe temperatury topnienia niż wyjściowe osazoni.

6. Działanie roztworów wodorotlenków metali alkalicznych. Hydroksyaldehydy, hydroksyketony i monozy są bardzo wrażliwe na działanie zasad. Tak np. już na zimno pod wpływem rozcieńczonych zasad glikoza ulega częściowemu przegrupowaniu w stereoizomeryczną aldozę *mannozę* i w ketozę *fruktozę*. Analogicznie fruktoza przemienia się częściowo w glikozę i mannozę, a mannoza — w glikozę i fruktozę. Łatwość przegrupowywania się monoz w środowisku zasadowym tłumaczy fakt, stwierdzony na podstawie badań absorpcji w świetle

ultrafioletowym, że w tych warunkach w roztworze znacznie wzrasta zawartość odmiany karbonylowej, wyróżniającej się dużą aktywnością chemiczną (str. 557).

W czasie tych przekształceń, wykrytych już przez Lobry de Bruyna i van Ekensteina (1897), z początku tworzy się przejściowa odmiana enolowa, która z kolei może powstawać z odmiany karbonylowej



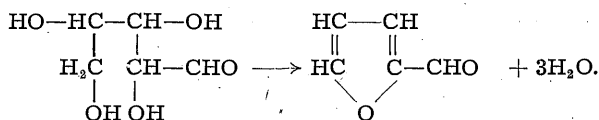
Jak widać ze schematu, konfiguracja drugiego atomu węgla, charakterystyczna dla glikozy, mannozy i fruktozy, znika w chwili przejścia ich w odmianę enolową, z której mogą powstać wszystkie te trzy monozy.

Podobnym przegrupowaniom mogą ulegać wszystkie monosacharydy. Zachodzącą w czasie tych przemian zmianę konfiguracji przy atomie 2 węgla aldoz nazywa się *epimeryzacją*, a aldozy różniące się tylko konfiguracją przy atomie 2 węgla zwane są *epimerami*. Epimery dają ten sam osazon (str. 565).

Na enolizację i wzajemne przekształcenie monoz w środowisku zasadowym ma wpływ nie tylko stężenie jonów wodorotlenowych, lecz także charakter kationu zasady (Kuzin, Balezin).

Podczas ogrzewania monoz z zasadami, tak samo jak i w przypadku aldehydów, następuje brunatnienie i zesmalanie się monoz, czemu towarzyszy częściowe ich utlenienie. Tworzy się przy tym mnóstwo produktów rozszczepienia, kondensacji, polimeryzacji itd. Podczas ogrzewania glikozy i fruktozy z zasadami jednym z ważniejszych produktów rozszczepienia jest kwas mlekowy; tworzy się również kwas mrówkowy i inne związki.

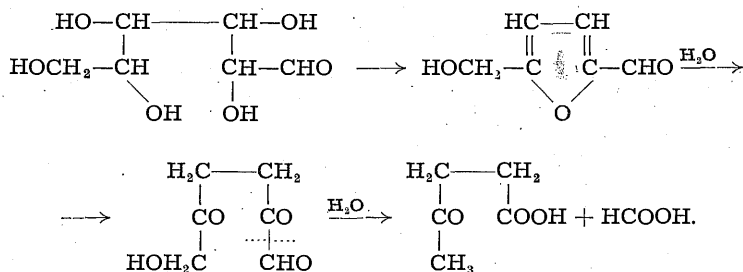
7. Działanie kwasów. Działanie kwasów na pentozy i heksozy jest bardzo charakterystyczne i może być stosowane do ich identyfikacji. Przez ogrzewanie pentoz z rozcieńczonymi kwasami odszczępiają się łatwo trzy cząsteczki wody i tworzy się lotny aldehyd heterocykliczny — *furfurol*



Powstały furfurol łatwo wykryć, np. za pomocą reakcji kondensacji z aniliną, ponieważ tworzy się związek o barwie czerwonej.

Z metylopentoz w analogiczny sposób powstaje metylofurfurol.

Natomiast działanie kwasów na heksozy powoduje z początku utworzenie się nietrwałego hydroksymetylofurfurolu, który podczas gotowania rozkłada się na kwas lewulinowy i kwas mrówkowy



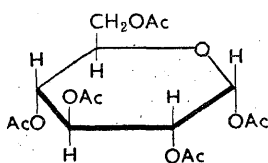
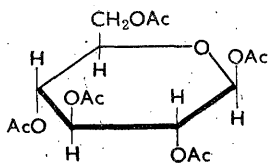
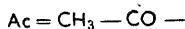
8. Reakcja z kwasem fuksynosiarkawym. Najprostsze hydroksyaldehydy (aldehydy glikolowy i glicerynowy) dają reakcję barwną z kwasem fuksynosiarkawym w zwykłych warunkach. Aldozy dają reakcję barwną tylko z kwasem fuksynosiarkawym otrzymanym w specjalny sposób (str. 557).

9. Wymiana atomów wodoru grup wodorotlenowych. Obecność grup wodorotlenowych w cząsteczkach monoz ujawnia się podczas odpowiednich reakcji typowych.

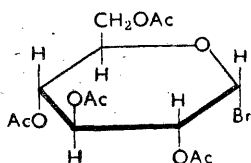
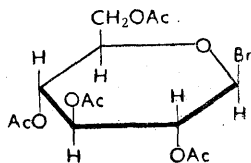
a. Nie tylko pod działaniem zasad, lecz również tlenków metali ciężkich łatwo tworzą się pochodne cukrów, typu alkoholów, zwane *cukranami*.

b. Przez działanie bezwodników kwasów na monozy można otrzymać szereg estrów monoz, włącznie aż do pełnego estru, w którym atomy wodoru wszystkich grup wodorotlenowych są zastąpione rodnikami kwasowymi. Na przykład przez całkowite acetylowanie heksoz można otrzymać pięcioacetyloheksozy $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5$.

Pięcioacetyloheksozy, podobnie jak glikozydy, istnieją w dwóch stereoisomerycznych odmianach α i β , np.

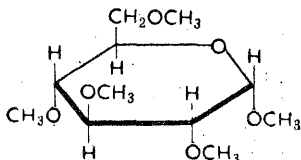
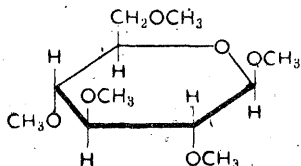
 α -pięcioacetyloglikoza β -pięcioacetyloglikoza

Przez działanie chlorowodoru lub bromowodoru na pięcioacetylowe pochodne monoz, jak również przez działanie chlorku acetylenu na monoz, następuje wymiana półacetalowej grupy wodorotlenowej (zacylowanej lub wolnej) na chlorowiec. Otrzymywane w ten sposób tzw. *acetylohalogenozy*, np. acetylochloroglikoza i acetylobromoglikoza, występujące w odmianach α i β

 α -acetylobromoglikoza β -acetylobromoglikoza

odgrywają dużą rolę w syntezach glikozydów i innych pochodnych cukrów.

c. Atomy wodoru grup wodorotlenowych monoz można zastąpić rodnikami alkilowymi. Tak np. przez działanie odczynników metylujących $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{J}]$ może nastąpić wymiana we wszystkich pięciu grupach wodorotlenowych glikozy. Otrzymaną pochodną pięciometylową nazywa się czasem pięciometyloglikozą, lecz słuszniej nazwać ją *czterometylo-metyloglikozydem*

czterometylo- α -metyloglikozydczterometylo- β -metyloglikozyd

Grupy metylowe zastępujące atomy wodoru we wszystkich grupach wodorotlenowych oprócz półacetalowej związane są eterowo i są odporne na hydrolizę (zarówno wobec zasad, jak i kwasów), czym różnią się od

grupy metylowej podstawionej w hydroksylu hemiacetalowym (glikozydowym) (str. 558).

Metylowe pochodne monoz odegrały wielką rolę podczas ustalania budowy monosacharydów (str. 552) oraz polisacharydów (str. 620).

d. Zastąpienie w monozach *atomu wodoru półacetalowej grupy wodorotlenowej* rodnikiem prowadzi do powstania *glikozydów** — związków szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie.

Najprostsze glikozydy można otrzymywać syntetycznie przez działanie alkoholu na monozę w obecności suchego chlorowodoru (str. 547).

Glikozydy alkoholi o większych cząsteczkach lub glikozydy hydroksypochodnych aromatycznych otrzymuje się inną metodą. Pięcioacetylomonozę kondensuje się z alkoholem i powstałą czteroacetylPOCHODNĄ glikozydu hydrolizuje się w roztworze zasadowym, otrzymując wolny glikozyd (Helferich).

Glikozydy można otrzymywać również z acetylOHalogenoz przez wymianę chlorowca na alkoksyl. Czteroacetylową pochodną glikozydu hydrolizuje się następnie na glikozyd (Königs i Knorr).

Glikozydy są substancjami krystalicznymi lub syropami. Metylowane glikozydy można destylować bez rozkładu pod bardzo niskim ciśnieniem.

Odporne, w większości przypadków, na działanie zasad glikozydy pod wpływem kwasów ulegają hydrolizie rozszczepiając się na cukier i składnik niecukrowy, zwany *aglikonem*. Glikozydy łatwo również hydrolizują pod działaniem enzymów, *glikozydaz*.

Szybkość hydrolizy glikozydów w środowisku kwaśnym zależy w znacznym stopniu od ich budowy. Tak np. furanozydy ulegają hydrolizie pod wpływem kwasów około 100 razy szybciej niż piranozydy. Szczególnie specyficzna jest hydroliza enzymatyczna: α -glikozydy ulegają rozszczepieniu tylko pod wpływem α -glikozydaz (np. α -glikozydazy zawartej w drożdżach), a β -glikozydy tylko pod działaniem β -glikozydaz (np. β -glikozydazy zawartej w emulsynie, preparacie enzymowym otrzymywanym z gorzkich migdałów).

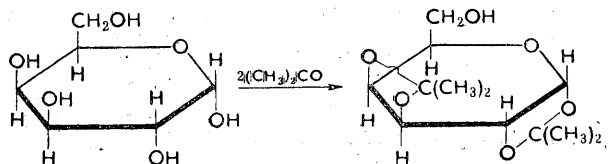
Badanie szybkości hydrolizy glikozydów (kwaśnej i enzymatycznej) dostarcza ważnych danych, pozwalających rozstrzygnąć, czy mają one konfigurację α , czy β .

10. Kondensacja monoz z aldehydami i ketonami. Pod wpływem środków kondensujących (H_2SO_4 , $CuSO_4$ itd.) monozy dają z aldehydami i ketonami związki podobne do acetalu. Związki te zyskały duże znaczenie dla ustalania budowy i konfiguracji monoz i polisacharydów oraz w syntezie polisacharydów.

Szczególnie ważne są związki z acetonem, przy czym heksozy tworzą pochodne z jedną lub dwiema cząsteczkami acetonu. Tworzenie się *acetonowych pochodnych monosacharydów*, zwanych również pochodnymi

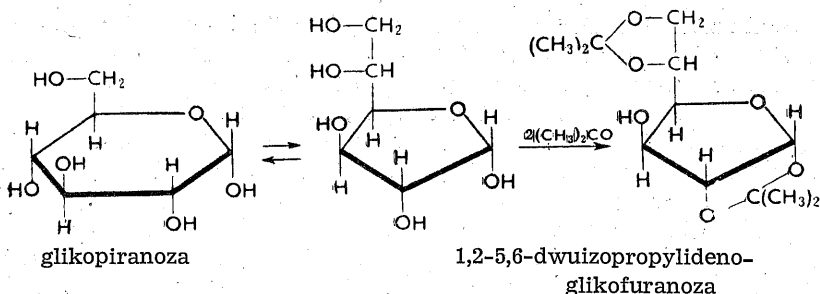
* Tak powstające związki ściślej jest nazywać O-glikozydami. O N-glikozydach patrz str. 592.

izopropylidenowymi, przebiega przeważnie w ten sposób, że każda grupa izopropylidenowa zastępuje atomy wodoru dwóch sąsiednich grup wodorotlenowych znajdujących się w położeniu *cis*. Tworzenie się np. dwuacetonogalaktozy następuje według schematu

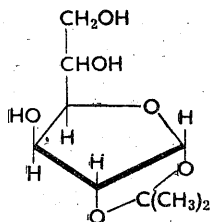


Powstały produkt ma budowę 1,2-3,4-dwuiizopropylidenogalaktopiranozy.

Jeżeli w roztworze cukru znajdującym się w równowadze jest obecna, chociaż w bardzo małej ilości, odmiana tautomeryczna o dwóch parach sąsiednich grup wodorotlenowych w położeniu *cis*, to właśnie ona będzie reagować z acetonem i stopniowo inne odmiany tautomeryczne przejdą w tę właśnie postać. W ten sposób, chociaż w roztworze glikozy przeważają *piranozy*, w reakcji z acetonem otrzymuje się *dwuacetonoglikofuranozy*, gdyż glikopiranozy nie mają dwóch par sąsiednich *cis*-hydroksylów

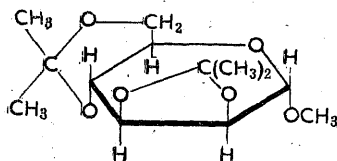


Przez ostrożną hydrolizę kwaśną pochodnych dwuacetonowych otrzymuje się pochodne jednoacetonowe, np. z 1,2-5,6-dwuiizopropylidenoglikozy otrzymuje się 1,2-izopropylidenoglikofuranozę



Omówione prawidłowości tworzenia się acetonomonoz występują nie zawsze. W przypadkach kiedy w cząsteczce brak jest dwóch par sąsiednich grup wodorotlenowych w położeniu *cis* i nie mogą one powstać wskutek przegrupowań tautomerycznych (np. gdy działa się acetonem na glikozydy), grupy izopropylidenowe mogą

wchodzić w inne pozycje. Na przykład działanie acetonem na metylo- α -mannopiranozyd daje 2,3-4,6-dwuwizopropylidenomannopiranozyd



Pochodne acetonowe są odporne na działanie zasad, lecz łatwo ulegają hydrolizie pod wpływem rozcieńczonych kwasów. Grupy wodorotlenowe, które nie zostały podstawione w reakcji acetonowania, można zmetylować, zacylować, wymienić na chlorowec itd.

Pochodne acetonowe można stosować do syntezy pochodnych monoz o określonym położeniu podstawników albo bezpośrednio, albo po ostrożnym odszczepieniu acetonu za pomocą hydrolizy.

Ponieważ wiele pochodnych acetonowych ma pierścień furanowy (z wyżej podanych powodów), więc stosuje się je często do syntezy pochodnych furanoz.

11. Fermentacja. Pod wpływem pewnych mikroorganizmów bardzo wiele hydroksyaldehydów i hydroksyketonów ulega przekształceniom chemicznym, znanym pod nazwą fermentacji. Już wcześniej spotkaliśmy się z fermentacją alkoholową, masłową, mlekową i octową (str. 203, 271, 272 i 501).

Jest godne uwagi, że najłatwiej ulegają fermentacji związki, w których liczba atomów węgla jest wielokrotnością trzech, tj. aldehyd glicerynowy, dwuhydroksy-aceton, heksozy i nonozy.

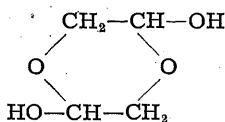
Fermentacja heksoz o różnej konfiguracji przebiega nie z jednakową łatwością. Poza tym z dwóch optycznych antypodów zwykle łatwiej fermentują antypody spotykane w przyrodzie. Korzystając z tych faktów udało się wyodrębnić z wielu syntetycznych, optycznie nieczynnych monoz, nie znane przedtem optyczne antypody związków naturalnych, występujących w przyrodzie.

Jednohydroksyaldehydy i jednohydroksyketony

Aldehyd glikolowy $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO}$ jest bezbarwną substancją krystaliczną o temp. topn. $95-97^\circ$, w wodzie łatwo rozpuszczalną.

Daje on wszystkie reakcje aldehydów i hydroksyaldehydów (str. 228 i nast. oraz 563 i nast.), łącznie z reakcją na aldehydy z kwasem fuksynosiarkawym.

Krystaliczny aldehyd glikolowy jest przypuszczalnie dimerem o budowie



w roztworach wodnych powoli rozpadającym się na monomeryczne cząsteczki aldehydu.

Hydroksyaceton $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{OH}$, czyli acetol, jest najprostszym przedstawicielem hydroksyketonów. Otrzymuje się go z chloroacetonu $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$ przez zamianę chloru na grupę wodorotlenową. Acetol jest bezbarwną cieczą, wrzącą w temp. 147° z niewielkim rozkładem, rozpuszczalną w wodzie. Krzepnie on w niskich temperaturach i topi się w temp. -17° .

Aldehyd β -hydroksymasłowy $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CHO}$ (aldol) otrzymuje się przez kondensację dwóch cząsteczek aldehydu octowego. Jest on bezbarwną cieczą, bez zapachu. Podczas destylacji aldehyd β -hydroksymasłowy rozkłada się na aldehyd krotonowy i wodę.

Alkohol dwuacetonowy $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ otrzymuje się przez kondensację acetonu pod działaniem zasad na zimno. Alkohol dwuacetonowy jest cieczą mieszającą się z wodą i eterem; wrze w temp. 164° . Przez ogrzewanie z małą ilością kwasu siarkowego odszczepia on cząsteczkę wody i przechodzi w tlenek mezytylu.

Alkohol dwuacetonowy ma zastosowanie jako rozpuszczalnik.

3-Ketobutanol-1 otrzymuje się łatwo przez kondensację acetonu z aldehydem mrówkowym pod wpływem rozcieńczonych zasad. Jest to ciecz destylująca bez rozkładu pod zmniejszonym ciśnieniem (w temp. $109^\circ/30$ mmHg). Ogrzewany z jodem, chlorkiem cynku i in. 3-ketobutanol-1 odszczepia wodę dając metylovinylketon.

2-Metylo-3-ketobutanol-1 $\text{CH}_3\text{—CO—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{OH}$ otrzymuje się w sposób analogiczny z metyloetyloketonu. Wrze on w temp. $85^\circ/12$ mmHg.

Alkohol γ -acetylopropylowy $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, czyli 4-ketopentanol-1, powstaje przez kondensację estru acetylooctowego z tlenkiem etylenu i następne rozszczepienie otrzymanego laktonu (str. 562). Jest to ciecz o temp. wrz. $115^\circ/30$ mmHg.

Alkohol γ -acetylopropylowy stosuje się do syntez środków leczniczych (patrz t. II).

Dwuhydroksyaldehydy i dwuhydroksyketony

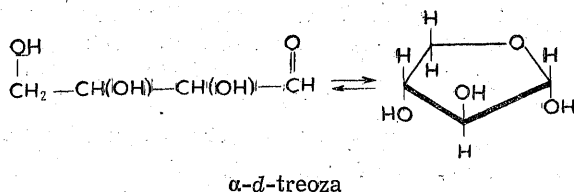
Przez utlenienie gliceryny otrzymuje się mieszaninę aldehydu glicerynowego i dwuhydroksyacetonu, zwaną *glicerozą*. Obecnie znane są dobre metody otrzymywania każdego ze składników glicerozy oddzielnie.

Aldehyd glicerynowy $\text{CH}_2\text{OH—CH(OH)—CHO}$ otrzymuje się w postaci odmiany racemicznej przez utlenianie acetalu akroleiny nadmanganianem w środowisku zasadowym, a następnie hydrolizę acetalu glicerynowego $\text{CH}_2\text{OH—CH(OH)—CH(OC}_2\text{H}_5)_2$. Aldehyd glicerynowy tworzy bezbarwne igły o temp. topn. 138° i słodkim smaku. Podobnie jak aldehyd glikolowy krystalizuje on jako dimer, który pod wpływem wody ulega depolimeryzacji. Z kwasem fuksynosiarkawym daje reakcję na aldehydy, jest więc prawdziwym aldehydem.

Dwuhydroksyaceton $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ można otrzymać w stanie czystym przez utlenienie gliceryny najlepiej za pomocą bakterii sorbozy. W stanie czystym tworzy on kryształy o temp. topn. 80° . W świeżo przygotowanym roztworze dwuhydroksyaceton wykazuje podwójny ciężar cząsteczkowy. Redukuje płyn Fehlinga, z fenylohydrazyną daje hydrazon i następnie osazon, identyczny z osazonem powstającym z aldehydu glicerynowego.

Tetrozy i pentozy

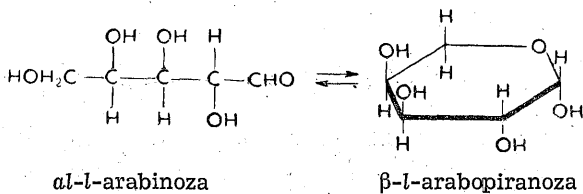
Tetrozy są otrzymywane w rozmaity sposób, np. przez utlenienie erytrytu, jak również przez skrócenie łańcucha pentoz (str. 562). Aldotetrozy są już prawdziwymi monozami mającymi budowę furanoz*, np.



Pentozy spotyka się w przyrodzie zwykle w postaci polisacharydów, zwanych *pentozanami*, z których przez hydrolizę można otrzymać same pentozy.

Z pentoz najważniejsze są aldopentozy: arabinoza i ksyloza.

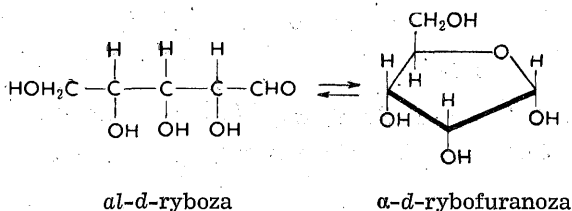
Arabinozę można otrzymać przez gotowanie z kwasami gumy arabskiej, gumy z drzew wiśniowych, jak również rozdrobnionych buraków.



Z buraków otrzymuje się arabinozę w mieszaninie z heksozą, galaktozą, którą można usunąć przez fermentację. Naturalna, czyli *L*-arabinoza jest substancją krystaliczną, słodką, o temp. topn. 160° , skręcającą płaszczyznę polaryzacji w prawo. Jej osazon topi się w temp. 157° .

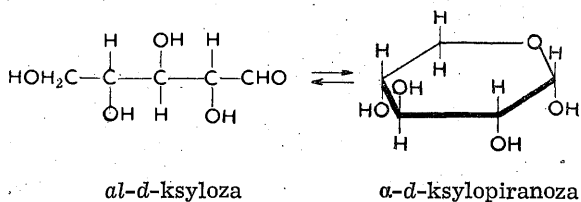
* Jak wynika z danych wyłożonych wyżej (str. 556), monozy należy oznaczać za pomocą dwóch wzorów, wyrażających równowagę pomiędzy cykliczną i acykliczną odmianą tautomeryczną.

Ryboza jest epimerem arabinozy. *d*-Ryboza (temp. topn. 87°) występuje w przyrodzie jako część składowa kwasów nukleinowych, pewnych witamin i koenzymów.



W roztworach znaczna część rybozy występuje jako furanoza.

Ksylozę



można otrzymać przez gotowanie z kwasami otrąb, drewna, słomy, łupin słonecznika itp., w których znajduje się pod postacią pentozanów — *ksylanów*. Naturalna ksyloza jest substancją krystaliczną, bardzo słodką, skręcającą płaszczyznę polaryzacji w prawo. Temperatura topnienia osazonu 160°. Nie jest ona przyswajana przez organizm ludzki i nie ulega fermentacji alkoholowej.

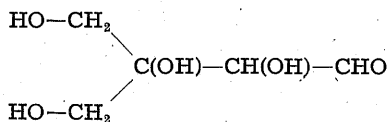
Przez utlenienie arabinozy i ksylozy wodą bromową tworzą się kwasy $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$ — *arabonowy* i *ksylonowy*. Przez energiczniejsze utlenienie otrzymuje się stereoisomeryczne kwasy trójhydroksyglutarowe $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$. Podczas redukcji arabinozy i ksylozy powstają alkohole pięciowodorotlenowe — *arabit* i *ksylit*.

Za pomocą syntezy cyjanohydrynowej (str. 562) z obu pentozy można otrzymać heksozy.

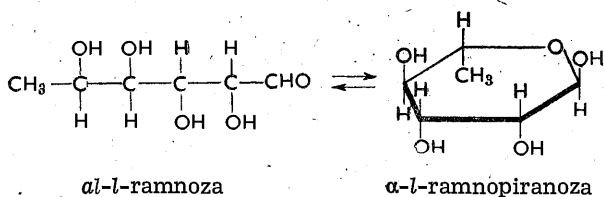
Pentozy podczas gotowania z rozcieńczonym kwasem siarkowym lub solnym tworzą lotny aldehyd heterocykliczny — furfurol (str. 568), dający z kwasem solnym i aniliną intensywne zabarwienie czerwone; z floroglucyną furfurol tworzy związek nierozpuszczalny.

Reakcje te służą do jakościowego wykrywania i ilościowego oznaczania pentozy i pentozanów.

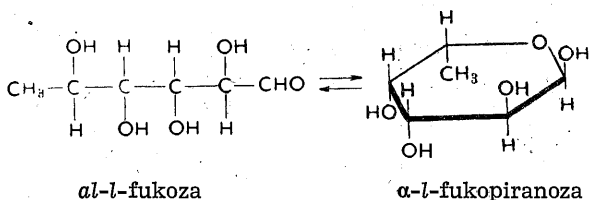
Z pentoz interesująca jest również *apioza*, otrzymywana z glikozydu pietruszki. Jest ona rzadkim przykładem naturalnej monozy o rozgałęzionym łańcuchu węglowym



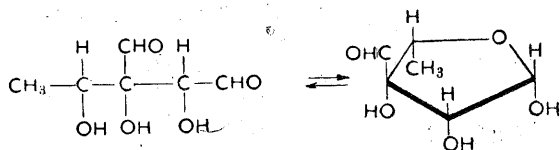
Dość rozpowszechniona w roślinach w postaci glikozydów jest również *ramnoza*, będąca jedną ze stereoizomerycznych metylopentoz



Jako część składową polisacharydów często spotyka się stereoizomer ramnozy — *fukoze*



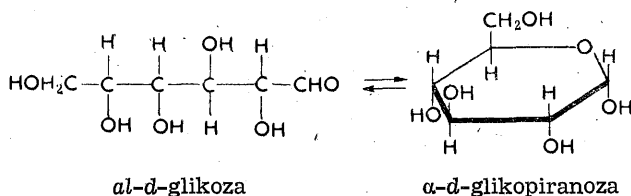
Streptoza jest metylopentozą osobiwej budowy, gdyż ma rozgałęziony łańcuch węglowy i dwie grupy aldehydowe



Jest ona częścią składową jednego z ważniejszych antybiotyków — streptomycyny (patrz t. II).

Heksozy

Heksozy są bezbarwnymi substancjami o słodkim smaku, często trudno krystalizującymi. W wodzie heksozy są bardzo dobrze rozpuszczalne i łatwo tworzą roztwory przesycone (syropy). W alkoholu rozpuszczają się one znacznie trudniej i łatwo z niego krystalizują. W eterze heksozy nie rozpuszczają się.

d-Glikoza, czyli cukier gronowy,

ze względu na własność skręcania płaszczyzny polaryzacji w prawo zwana dawniej *dekstrozą*, jest nadzwyczaj rozpowszechniona zarówno w świecie roślinnym, jak i w zwierzęcym. Występuje w soku winogron i innych słodkich owoców, jak również w nasionach, korzeniach, liściach i kwiatach. W roślinach występuje glikoza bardzo często w mieszaninie z cukrem owocowym, czyli fruktozą, a czasem również z cukrem trzcinowym. W organizmach zwierzęcych znajduje się we krwi, limfie i cieczy mózgowo-rdzeniowej; znikome jej ilości (poniżej 0,1%) zawiera moczu ludzki, lecz podczas cukrzycy (*diabetes*) zawartość glikozy może osiągnąć 12%.

d-Glikozę można otrzymać przez hydrolizę wielu polisacharydów i glikozydów: skrobi, celulozy, glikogenu, gum roślinnych i in. W przemyśle d-glikozę otrzymuje się przez hydrolizę skrobi za pomocą kwasów mineralnych, natomiast laboratoryjnie najczęściej otrzymuje się ją w mieszaninie z fruktozą przez hydrolizę cukru trzcinowego. Glikozę można oddzielić od fruktozy na podstawie mniejszej jej rozpuszczalności w alkoholu.

d-Glikoza krystalizuje z alkoholu lub z wody w temperaturach powyżej 30° w postaci bezwodnych kryształów o temp. topn. 146°. W temperaturze pokojowej z roztworów wodnych krystalizuje ona z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej. Obie zwykłe dla glikozy postacie krystaliczne są α-glikozą. Jeżeli natomiast ogrzewa się stężony roztwór glikozy przez kilka godzin w temp. 105—110° i następnie szybko zmiesza z alkoholem, wytrąca się β-glikoza o temp. topn. 148—150°. Przez krystalizację gorącego roztworu w pirydynie otrzymuje się β-glikozę w postaci związku krystalicznego z pirydyną, który łatwo traci pirydynę podczas ogrzewania i suszenia.

α-Glikoza jest trudniej rozpuszczalna w wodzie niż β-glikoza. Obie odmiany różnią się także skręcalnością, gdyż skręcalność właściwa α-glikozy $[\alpha]_D^{20} = +110,1^\circ$, a β-glikozy $[\alpha]_D^{20} = +19,3^\circ$.

W roztworze obie odmiany ulegają mutarotacji (str. 547), w wyniku której w obu przypadkach otrzymuje się roztwory o skręcalności końcowej $[\alpha]_D = +52,3^\circ$.

Oprócz naturalnej, czyli *d*-glikozy otrzymano syntetycznie również jej optyczny antypod — *l*-glikozę (np. za pomocą syntezy cyjanohydrynowej z arabinozy) oraz optycznie nieczynną *i*-glikozę.

Jako aldoza, glikoza przez utlenienie daje *kwask glikonowy*, o wzorze $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$, a potem przez dalsze utlenianie — *kwask cukrowy* $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$. Kwask *d*-cukrowy cechuje mała rozpuszczalność soli jednopotasowej. Własność tę można wykorzystać do wykrywania *d*-glikozy.

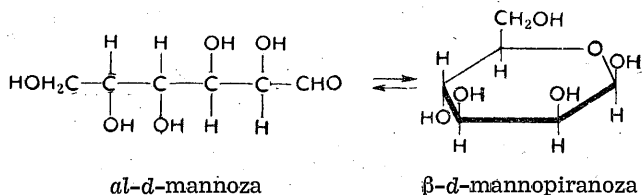
Przez redukcję *d*-glikoza daje jeden ze stereoizomerycznych heksytów, zwany *d*-sorbitem.

Osazon *d*-glikozy, czyli *d*-glikosazon, jest trudno rozpuszczalny w wodzie, tworzy żółte igły o temp. topn. $204-205^\circ$.

d-Glikoza jest jednym z cukrów najbardziej skłonnych do wszelkiego rodzaju fermentacji. Ma ona smak bardzo słodki, jednak mniej słodki niż cukier trzcinowy (przy jednakowym stężeniu roztworów wykazuje około 0,6 słodyczy cukru trzcinowego).

Zwykła glikoza, otrzymywana na skalę przemysłową przez hydrolizę skrobi, ma bardzo duże zastosowanie praktyczne. Glikozę w postaci krystalicznej lub szczególnie w postaci syropu, zwanego syropem kartoflanym, zawierającego duże ilości domieszek (dekstryn), stosuje się w przemyśle spożywczym jako tanią namiastkę cukru trzcinowego do wyrobu konfitur, likierów i in. Prócz tego używa się jej jako środka redukującego oraz przy wykańczaniu tkanin jako środka zagęszczającego barwniki i in. Wreszcie, znane jest powszechnie zastosowanie glikozy w lecznictwie.

d-Mannoza, tak jak i glikoza, jest aldozą:



Została ona po raz pierwszy otrzymana przez utlenienie sześciowodorotlenowego alkoholu (heksytu) zwanego mannitem (str. 445). Mannozę można otrzymać z polisacharydu stanowiącego główną część składową *orzechów kamiennych**, które po zmieleniu gotuje się z kwasami. Mannozę można łatwo oddzielić od innych monoz w postaci trudno rozpuszczalnego hydrazonu (temp. topn. $195-200^\circ$), z którego następnie można ją zregenerować, np. przez ogrzewanie z aldehydem benzoowym. Temperatura topnienia mannozy wynosi 132° .

d-Mannoza przez redukcję daje *d*-mannit, a przez utlenienie — *kwask d*-mannonowy i następnie *kwask d*-mannocukrowy.

* Z pewnych gatunków palm amerykańskich i polinezyjskich (przyp. tłum.)

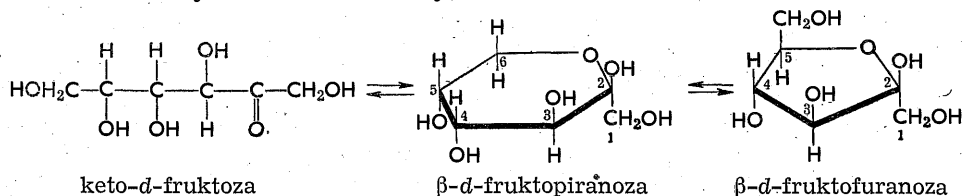
Zawartość odmiany karbonylowej w roztworach galaktozy jest o wiele większa niż w roztworach glikozy, wskutek czego galaktoza była wdzięcznym obiektem badań nad równowagą w roztworach cukrów.

Przez redukcję galaktozy tworzy się sześciowodorotlenowy alkohol — *dulcyt* $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$, a przez utlenienie — najpierw *kwask galaktonowy* $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$, a następnie *kwask śluzowy* $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$.

Kwas śluzowy jest optycznie nieczynny. Jest on trudno rozpuszczalny w wodzie, z czego korzysta się przy wykrywaniu galaktozy (stosuje się utlenienie kwasem azotowym, prowadzące do kwasu śluzowego). Przez redukcję kwasu śluzowego można otrzymać nieczynną *i-galaktozę*.

Galaktoza ulega fermentacji o wiele trudniej niż glikoza i mannoza. Z galaktozy można różnymi sposobami dojść do epimerycznej z nią *talozy*.

Fruktoza, czyli cukier owocowy,



jest najważniejszym przedstawicielem ketoz.

d-Fruktoza występuje w wielu słodkich owocach razem z *d*-glikozą.

Przez hydrolizę cukru trzcinowego powstaje mieszanina jednakowych ilości fruktozy i glikozy, które stanowią również główną część składową miodu.

d-Fruktozę najłatwiej można otrzymać przez hydrolizę polisacharydu inuliny, dającego w wyniku hydrolizy tylko *d*-fruktozę.

d-Fruktoza krystalizuje bardzo trudno i tworzy kryształy o składzie $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, topiące się w temperaturze około 100° . Skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo silniej niż *d*-glikoza w prawo i wykazuje słabą mutarotację (końcowa skręcalność $[\alpha]_D = -93^\circ$). Z powodu skręcalności w lewo *d*-fruktozę nazywano przez długi czas *lewulozą*.

W wodnych roztworach *d*-fruktoza jest silnie zdecydylizowana, roztwory te jednak zawierają także znaczne ilości fruktofuranozy.

O reakcjach dowodzących budowy fruktozy była już mowa przedtem (str. 544).

Fruktoza daje ten sam osazon, co glikoza i mannoza. Dowodzi to, że konfiguracja asymetrycznych atomów węgla fruktozy jest taka sama, jak konfiguracja odpowiednich atomów asymetrycznych glikozy i mannozy.

Podczas redukcji fruktozy na heksoz pojawia się nowy asymetryczny atom węgla, który może utworzyć dwie różne konfiguracje w stosunku do pozostałych asymetrycznych atomów węgla.

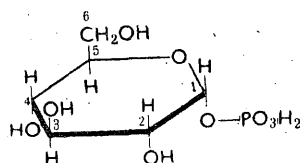
Odpowiednio do tego przez redukcję fruktozy tworzą się dwa heksozy — *mannit* i *sorbit*, tj. te same alkohole, które powstają przez redukcję mannozy i glikozy. Z mannitu i sorbitu można otrzymać fruktozę przez utlenienie, szczególnie łatwo za pomocą bakterii sorbozy.

d-Fruktoza jest o wiele słodsza niż cukier trzcinowy i właśnie jej obecność sprawia, że miód jest bardzo słodki.

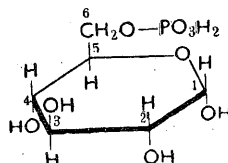
Estry fosforowe monosacharydów

Estry fosforowe glikozy i fruktozy zostały wyodrębnione zarówno z organizmów roślinnych, jak i zwierzęcych. Okazało się, że estry te odgrywają niezwykle ważną rolę podczas procesów życiowych organizmów, stanowiąc produkty pośrednie rozszczepiania węglowodanów w czasie fermentacji i glikolizy (rozszczepienie polisacharydu glikogenu na kwas mlekowy, zachodzące we wszystkich komórkach organizmów zwierzęcych) oraz podczas procesów syntetycznych (np. podczas syntezy skrobi).

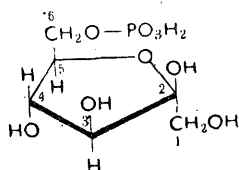
Największe znaczenie mają następujące cztery fosforany:



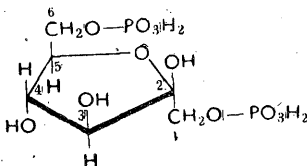
1-fosforan glikozy



6-fosforan glikozy



6-fosforan fruktozy



1,6-dwufosforan fruktozy

1-Fosforan glikozy, czyli kwas glikozo-1-fosforowy, zwany czasem „estrem Kori“, tworzy się z polisacharydów, skrobi i glikogenu podczas rozszczepiania ich za pomocą enzymu *fosforylazy* w obecności fosforanów nieorganicznych. Rozerwaniu wiązania glikozydowego podczas rozszczepiania polisacharydu towarzyszy przyłączenie kwasu fosforowego do odszczepionej reszty glikozy (proces taki nazywa się *fosforolizą*). 1-Fosforan glikozy z kolei jest substancją wyjściową w biosyntezie skrobi i glikogenu (str. 626 i nast.). Ponieważ w fosforanie tym jest zestryfikowana półacetalowa grupa wodorotlenowa, zatem ester nie ma własności redukujących. Charakterystyczna jest odporność 1-fosforanu glikozy na hydrolizę pod działaniem zasad i bardzo łatwa hydroliza jego pod wpływem rozcieńczonych kwasów mineralnych, tzn. 1-fosforan glikozy zachowuje się w stosunku do czynników hydrolizujących tak, jak glikozyd. Skręcalność właściwa kwasu glikozo-1-fosforowego $[\alpha]_D^{20} = +120^\circ$.

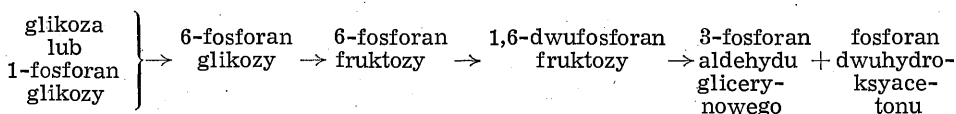
6-Fosforan glikozy, czyli kwas glikozo-6-fosforowy, powstaje w warunkach biologicznych z 1-fosforanu glikozy w wyniku enzymatycznego przeestryfikowania — przeniesienia reszty kwasu fosforowego od C_1 do C_6 , jak również z wolnej glikozy — przez fosforylację jej pod wpływem tzw. kwasu adenzynotrójfosforowego. 6-Fosforan glikozy ma własności redukujące, ulega hydrolizie, jak wszystkie estry, pod działaniem kwasów i zasad. Skręcalność właściwa kwasu glikozo-6-fosforowego $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$.

6-Fosforan fruktozy, czyli kwas fruktozo-6-fosforowy, w warunkach biologicznych tworzy się z 6-fosforanu glikozy w wyniku przemiany reszty glikozy na resztę fruktozy. Przemiana ta, przebiegająca pod działaniem rozcieńczonych zasad (str. 566), zachodzi łatwo na drodze enzymatycznej i prowadzi do mieszaniny 6-fosforanu glikozy i 6-fosforanu fruktozy, będących w równowadze. Ester ten ma własności redukujące. Skręcalność właściwa kwasu fruktozo-6-fosforowego $[\alpha]_D^{20} = +1,4^\circ$.

1,6-Dwufosforan fruktozy, czyli kwas fruktozo-1,6-dwufosforowy, został wykryty prawie jednocześnie przez Iwanowa oraz Hardena i Younga; w literaturze jest często nazywany „estrem Hardena i Younga”, zupełnie niesłusznie z opuszczeniem nazwiska Iwanowa. Ester ten tworzy się w tkankach roślinnych i zwierzęcych przez fosforylację 6-fosforanu fruktozy pod działaniem kwasu adenzynotrójfosforowego. 1,6-Dwufosforan fruktozy jest najbardziej labilnym z opisanych tu estrów fosforowych heksoz, gdyż zarówno w warunkach biologicznych, jak przez działanie rozcieńczonymi zasadami łatwo ulega rozszczepieniu na cząsteczki o trzech atomach węgla. Ma on własności redukujące i wykazuje znaczne działanie fizjologiczne. Skręcalność właściwa kwasu fruktozo-1,6-dwufosforowego $[\alpha]_D^{20} = +3,4^\circ$.

Opisane wyżej estry heksoz, z wyjątkiem 1,6-dwufosforanu fruktozy, zostały otrzymane syntetycznie (przez acetonowe pochodne heksoz itd.).

Podczas biologicznych przemian węglowodanów (glikolizy i fermentacji alkoholowej) zachodzi następujący łańcuch przemian heksozy i jej estrów fosforowych

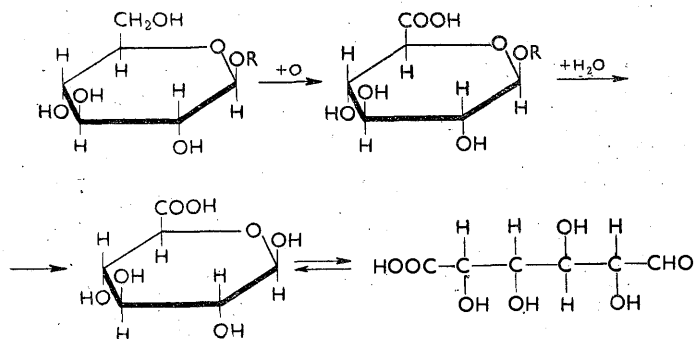


W tym szeregu każdy związek następny jest bardziej zdecydowany niż poprzedni (str. 558). W ten sposób przemiany te stanowią jednolity proces decyklizacji, ułatwiającej rozszczepienie sześciowęglowego łańcucha cząsteczki (Stiepanow, Stiepanienko).

Niektóre produkty utlenienia monosacharydów

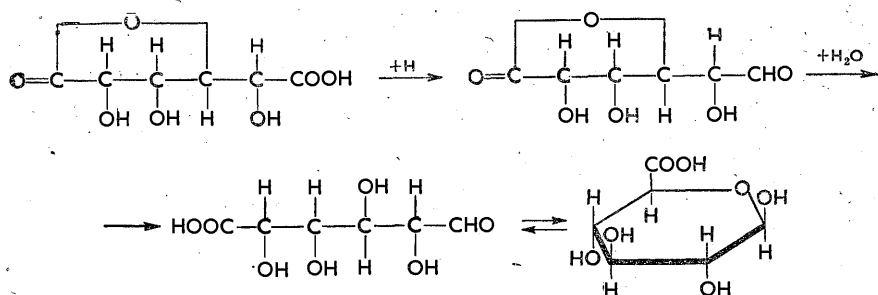
Kwasy uronowe. Obok kwasów aldonowych i cukrowych (str. 563) produktami utlenienia monosacharydów są także kwasy uronowe — pochodne monosacharydów zawierające pierwotną grupę aldehydową (lub ketonową), lecz pozbawione pierwszorzędowej grupy alkoholowej, która została utleniona na karboksyl.

Kwasy uronowe można otrzymać przez utlenienie pochodnych monosacharydów z „zabezpieczoną” grupą aldehydową (np. glikozydów) i następnie uwolnienie tej grupy



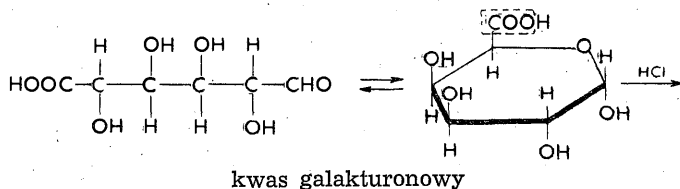
kwasy glikuronowy

albo przez redukcję ortęcią sodową jednolaktónów kwasów cukrowych



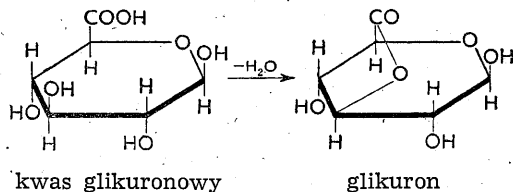
Naturalnymi źródłami kwasów uronowych są pewne wyższe polisacharydy, w skład których wchodzić one jako elementy budowy. Hydrolizę (zwykle enzymatyczną) tych polisacharydów można wykorzystać do otrzymywania kwasów uronowych.

Jedną z ważniejszych reakcji kwasów uronowych jest ich dekarboksylacja, przebiegająca łatwo podczas ogrzewania z kwasami mineralnymi i prowadząca do monoz o mniejszej liczbie atomów węgla, np.

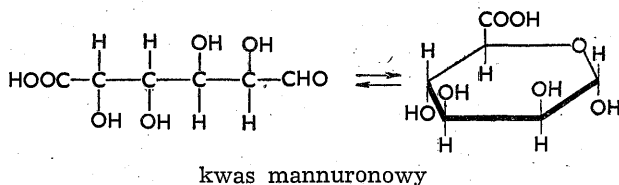


kwasy galakturonowy

Kwasy uronowe łatwo tworzą laktony — związki z dwoma mostkami tlenowymi



Najważniejszymi kwasami uronowymi są *kwasy heksuronowe* (o 6 atomach węgla): glikuronowy, galakturonowy i mannuronowy



Kwas glikuronowy znany jest tylko w jednej postaci — β , a kwasy galakturonowy i mannuronowy znane są jako odmiany zarówno α , jak i β .

Znaczenie kwasów uronowych jest bardzo duże, gdyż są one elementami budowy wielu wyższych polioz. Na przykład: kwas glikuronowy jest elementem budowy wielu mukopolisacharydów (str. 643), gum roślinnych (str. 641), specyficznych polisacharydów mikroorganizmów, glikozydów naturalnych, saponin itp.; kwas galakturonowy jest elementem strukturalnym substancji pektynowych (str. 637); kwas mannuronowy wchodzi w skład wielu polisacharydów wodorostów.

Reszty kwasów uronowych wchodzi w skład cząsteczek tzw. *kwasów aldobiuronowych*, związków zbudowanych podobnie jak dwusacharydy. W kwasach aldobiuronowych zwykle reszta aldozy zastępuje atom wodoru półacetalowej grupy wodorotlenowej kwasu uronowego.

Niektóre kwasy uronowe, w szczególności kwas glikuronowy, spełniają ważną rolę w „funkcjach ochronnych” organizmu zwierzęcego: wiele trujących substancji, które przedostały się do organizmu, tworzy, bezpośrednio lub po utlenieniu, glikozydy kwasu glikuronowego (*glikuronidy*) lub estry i zostaje wydalone z moczem.

Kwas askorbinowy, czyli witamina C (witamina przeciwskorbutowa). Do normalnego odżywiania człowieka i zwierząt, oprócz węglowodanów, tłuszczów, białek i soli, niezbędna jest w pożywieniu obecność pewnych, czasem nietrwałych, lecz o istotnym znaczeniu substancji, występujących w naturalnych produktach odżywczych w małych ilościach (Ł u n i n, 1880).

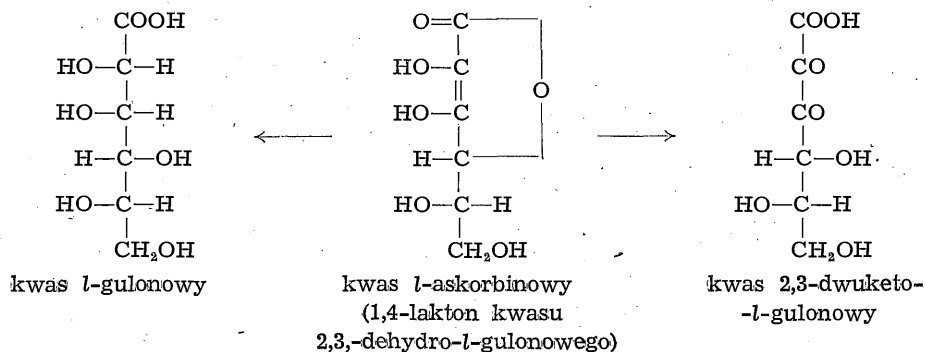
Brak takich substancji w pożywieniu, nawet przy dostatecznej ilości pozostałych składników odżywczych, może doprowadzić do ciężkiego stanu chorobowego całego organizmu. W przypadku braku witaminy C chorobę tę nazywamy skorbutem lub gnilem. Doświadczalnie ustalono,

że dodanie do pożywienia soku cytryny, świeżych jagód, świeżych owoców itp. zapobiega wystąpieniu tej choroby i leczy ją.

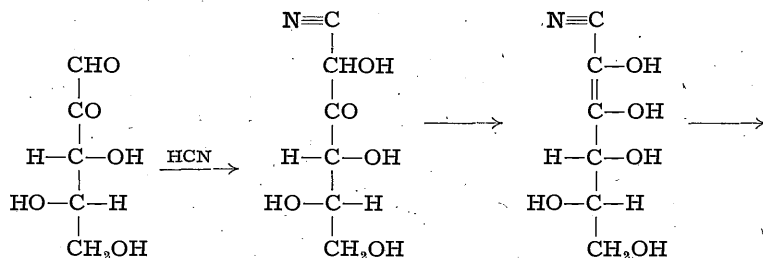
Okazało się, że wiele tych substancji ulega rozkładowi podczas gotowania i innych czynności wykonywanych zwykle podczas przyrządzania pożywienia. Ponieważ początkowo przypuszczano, że są to substancje zawierające azot (grupy aminowe), więc nazwano je *witaminami* (z łac. *vita* — życie).

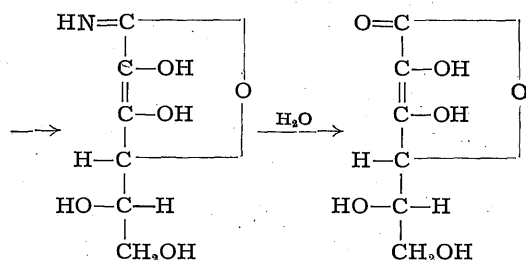
Z pewnych materiałów roślinnych, jak również z kory nadnercza udało się wyodrębnić rozpuszczalną w wodzie substancję krystaliczną o właściwościach kwasowych, wykazującą działanie przeciwskorbutowe po dodaniu małych jej ilości do pożywienia. Substancja ta została wyodrębniona z soku cytryn, pomarańcz, czarnej porzeczki, świeżej kapusty, owoców głogu itp.; duże ilości jej otrzymano z czerwonego pieprzu (papryki). W czasie gotowania substancja ta ulegała bardzo łatwo rozkładowi.

Skład i ciężar cząsteczkowy tego związku, nazwanego kwasem askorbinowym, odpowiadał wzorowi empirycznemu $C_6H_8O_6$. Cząsteczka kwasu askorbinowego zawiera jedno wiązanie podwójne. Po wielu badaniach przyjęto ostatecznie dla kwasu askorbinowego zaproponowany przez Hirsta (1933) wzór laktonowy, którego słuszność potwierdza fakt, że przez utlenienie kwasu askorbinowego powstaje kwas 2,3-dwuketo-*l*-gulonowy, a przez redukcję — kwas *l*-gulonowy



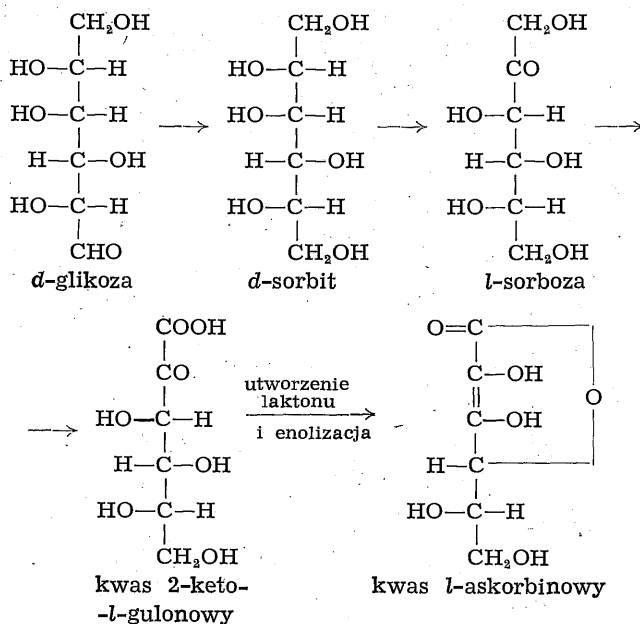
Taka budowa kwasu askorbinowego została wkrótce potwierdzona jego syntezą z osonu *l*-ksylozy





Jednakże do otrzymywania kwasu askorbinowego na skalę przemysłową substancją wyjściową jest *d*-glikoza, którą uwodarnia się — katalitycznie wodorem pod ciśnieniem — na *d*-sorbit. Z niego przez biologiczne utlenienie pod wpływem *Acetobacter xylinum* powstaje *l*-sorboza, dająca z acetonem 2,3-4,6-dwuaceton-*l*-sorbozę. Utlenienie tego związku w środowisku zasadowym doprowadza w końcu, po hydrolizie (odszczępienie acetonu), do kwasu askorbinowego.

Haworth dowiódł, że sorbozę można również bezpośrednio utlenić kwasem azotowym na kwas askorbinowy (przez utworzenie się laktonu powstającego kwasu 2-keto-*l*-gulonowego i enolizację)



Kwasowość kwasu askorbinowego, dającego sole jednometaliczne, jest uwarunkowana czynnością jednego z enolowych atomów wodoru: podczas tworzenia się soli pierścień laktonowy nie otwiera się. W łagodnych warunkach kwas askorbinowy utlenia się na kwas dehydroaskorbinowy (lakton kwasu 2,3-dwuketogulonowego), mogący równie łatwo ulegać

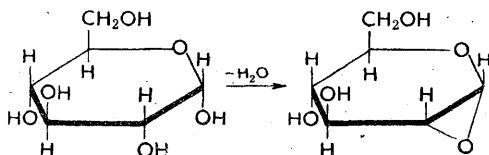
redukcji z powrotem na kwas askorbinowy. Energiczniejsze utlenienie kwasu askorbinowego niszczy go w sposób nieodwracalny.

Zapotrzebowanie kwasu askorbinowego przez organizm ludzki wynosi na dobę 50 mg i więcej.

Bezwodniki monoz, czyli anhydromonoz
lub anhydrocukry
(wewnętrzne etery monoz)

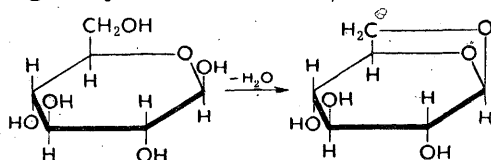
Anhydrocukrami nazywamy substancje powstające z monoz przez odłączenie cząsteczki wody od dwóch grup wodorotlenowych z utworzeniem drugiego mostka tlenowego. Podczas tworzenia się anhydromonoz cząsteczka wody może tworzyć się kosztem zarówno półacetalowej grupy wodorotlenowej i którejś z grup alkoholowych, jak i kosztem dwóch alkoholowych grup wodorotlenowych. Pochodne bezwodnikowe pierwszego rodzaju, tworzące się przez odłączenie wody z półacetalowej i alkoholowej grupy wodorotlenowej, tj. zbudowane podobnie jak glikozydy, zwane są glikozydami wewnętrznymi, czyli glikozanami (od nazwy pierwszego otrzymanego przedstawiciela tej klasy — glikozanu). Najważniejszymi przedstawicielami anhydrocukrów typu glikozanów jest sam glikozan i lewoglikozan.

α -Glikozan (zwany często tylko glikozanem) jest 1,2-anhydroglikozą. Został on otrzymany po raz pierwszy w 1860 r. przez suchą destylację *d*-glikozy



Glikozan jest prawoskrętny, $[\alpha]_D^{20} = +69,6^\circ$. Reakcji aldehydowych na zimno nie daje. Podczas ogrzewania z wodą oraz pod działaniem kwasów na zimno glikozan przyłącza wodę i przechodzi w α -glikozę.

Lewoglikozan, czyli **β -glikozan**, jest 1,6-anhydro- β -glikozą. Można go otrzymać, analogicznie jak α -glikozan, przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem β -*d*-glikozy

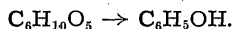


jak również szeregu β -glikozydów, oligo- i polisacharydów, a szczególnie celulozy (Pictet).

Lewoglikozan jest substancją krystaliczną o temp. topn. 179° , jest lewoskrętny, $[\alpha]_D = -66,2^{\circ}$, skąd też powstała jego nazwa (z łac. *laevus* — lewy).

Lewoglikozan nie daje reakcji aldehydowych. Ogrzewany z rozcieńczonymi kwasami przyłącza wodę i przechodzi w β -*D*-glikozę.

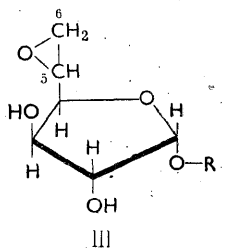
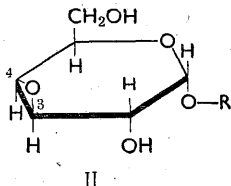
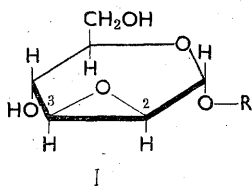
Szorygin wykazał, że przez odszczepienie składników wody od lewoglikozanu i redukcję (sodem w ciepłym amoniaku) tworzy się fenol



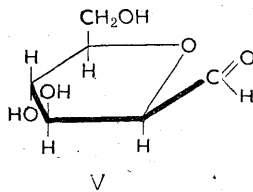
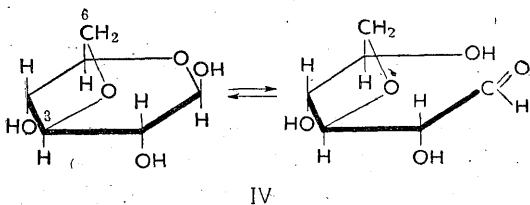
Obecnie znamy też inne anhydrocukry typu glikozanu, np. pochodne 1,3-anhydrogalaktopiranozy, 1,4-anhydroglikopiranozy itd.

Wśród bezwodnikowych pochodnych cukrów *nie należących do typu glikozanów* są związki o najrozmaitszych pierścieniach bezwodnikowych. Najliczniejsze i najlepiej zbadane są anhydrocukry o pierścieniach trójcłonowych (jak w tlenku etyleny) i pięciocłonowych (jak w tetrahydrofuranie).

Przykładami anhydrocukrów z pierścieniami trójcłonowymi są glikozydy 2,3-anhydromannopiranozy (I), 3,4-anhydrogalaktopiranozy (II) i 5,6-anhydroglikofuranozy (III)



Jako przykłady anhydrocukrów z pierścieniami pięciocłonowymi mogą służyć 3,6-anhydroglikoza (IV) i 2,5-anhydromannoza, czyli chitoza (V)



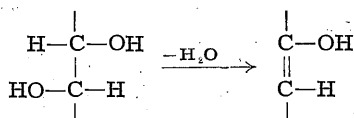
Pięciocłonowe pierścienie anhydrocukrów nie należących do glikozanów są o wiele odporniejsze na hydrolizę zarówno kwaśną, jak i zasadową niż pierścienie trójcłonowe. Dzięki temu np. 3,6- i 2,5-anhydroheksozy o wyraźnych własnościach aldehydów można otrzymać w stanie wolnym (patrz wzory IV i V). Trójcłonowe pierścienie anhydrocukrów bardzo łatwo otwierają się pod wpływem kwasów i zasad. Dlatego też 2,3-, i 3,4- i 5,6-anhydroheksozy można otrzymać tylko w postaci pewnych pochodnych (glikozydów, pochodnych 1,2-izopropylidenowych itp.), natomiast podczas próby hydrolitycznego odszczepienia odpowiednich podstawników zwykle otwiera się także pierścień trójcłonowy.

Pierścienie pięciocłonowe typu lewoglikozanu, tak jak i pierścienie zwykłych glikozydów, łatwo ulegają hydrolizie pod wpływem kwasów, lecz są odporne na działanie zasad.

W ostatnich latach anhydrocukry znalazły szerokie zastosowanie do rozmaitych syntez glikozydów, dwucukrów, pochodnych guanidyny (Daniłow) itp., gdyż podczas otwierania się mostka tlenowego łatwo przyłączają się różne rodniki.

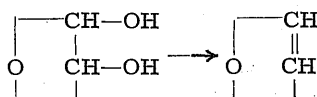
Nienasycone pochodne monoz (monosacharydy nienasycone)

Znane są dwa rodzaje cukrów nienasyconych: *glikozeny* i *glikale*. Glikozeny można uważać za pochodne cukrów, w których wiązanie podwójne powstało przez odjęcie od cząsteczki monosacharydu atomu wodoru i grupy wodorotlenowej, tj. przez odjęcie cząsteczki wody

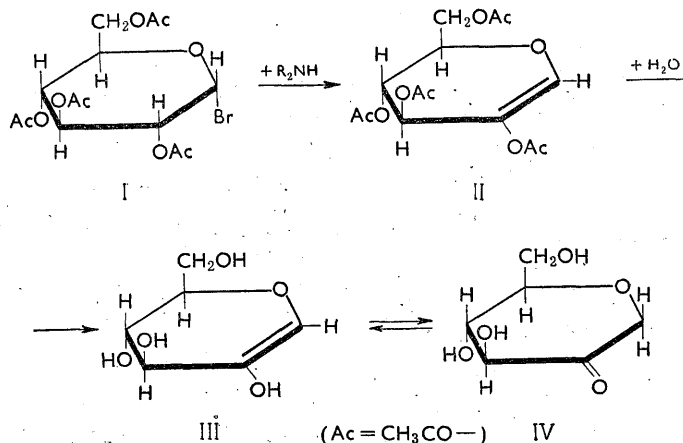


Glikozeny są zatem izomerami anhydrocukrów.

Powstanie wiązania podwójnego glikali można przedstawić jako wynik odjęcia od cząsteczki cukru dwóch grup wodorotlenowych



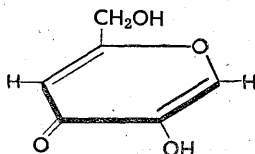
Glikozeny. Glikozeny można otrzymać z acetylhalogenoz, np. z acetylobromoglikozy (I) przez odjęcie elementów chlorowodoru za pomocą drugorzędowej aminy



Przez hydrolizę czterooctanu glikozenu-1,2 (II) tworzy się wolny glikozen w odmianie enolowej (III), która izomeryzuje się w odmianę ketonową (IV), występującą w ilości przeważającej.

Wolny glikozen znany jest tylko w postaci syropu.

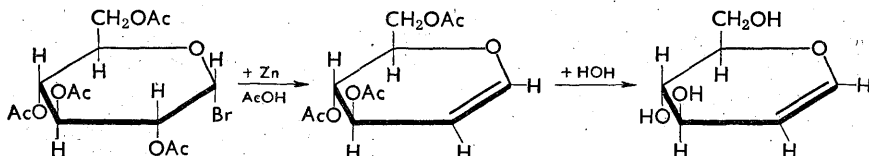
Z czteroctanu glikozeny-1,2 można otrzymać dwuocetan kwasu kojowego:



kwas kojowy

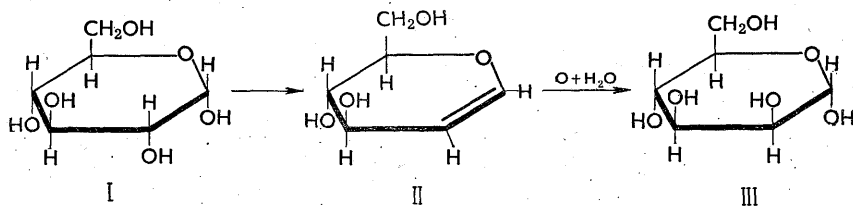
Kwas kojowy tworzy się w stanie wolnym podczas wzrostu tzw. grzybka japońskiego (*Aspergillus parasiticus* — przyp. tłum.) w roztworach cukru trzcinowego, glikozy itp. Kwas kojowy jest już pochodną γ -pironu (patrz t. II).

Glikale. Glikale można otrzymać przez redukcję acetylohalogenoz, np. acetylobromoglikozy, za pomocą cynku w kwasie octowym i następnie hydrolizę pozostałych grup acetylowych

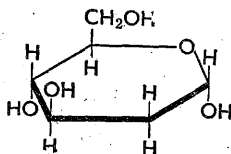


Budowę glikali potwierdza szczególnie przyłączanie się chlorowców do podwójnego wiązania.

Ponieważ drugi atom węgla w glikalach w czasie tworzenia się wiązania podwójnego traci asymetrię, glikale mogą być produktami przejściowymi podczas przemiany cukrów w odmiany epimeryczne (str. 567). Tak np. przez utlenienie nadtlenkiem benzoilu glikalu (II), otrzymanego z glikozy (I), może powstać epimeryczna w stosunku do *d*-glikozy *d*-mannoza (III)



Przez przyłączenie cząsteczki wody (w obecności kwasu siarkowego) glikal tworzy 2-dezoksyglikozę, czyli glikodezozę

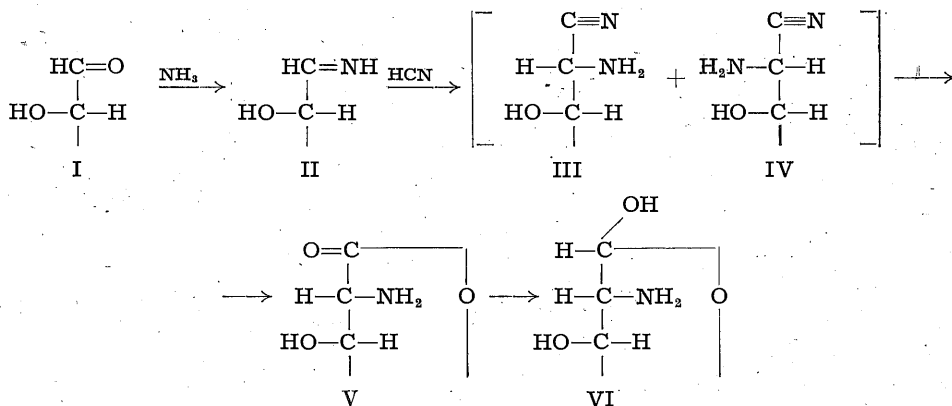


2-Dezoksyglikoza ma własności cukrów, lecz nie tworzy osazonu (wskutek braku grupy wodorotlenowej przy węglu 2) i niezwykle łatwo zeszmala się pod wpływem zasad. 2-Dezoksyglikoza jest przedstawicielką *dezoksymonoz* (dezoksycukrów), do których należą np. cukrowe składniki glikozydów działających pobudzająco na serce (patrz t. II).

Aminodezoksymonozy (aminocukry)

Aminocukrami nazywamy pochodne cukrów powstające wskutek zastąpienia alkoholowej grupy wodorotlenowej grupą aminową. W przyrodzie aminocukry występują jako elementy budowy pewnych polisacharydów, z których można je otrzymać przez hydrolizę za pomocą kwasów.

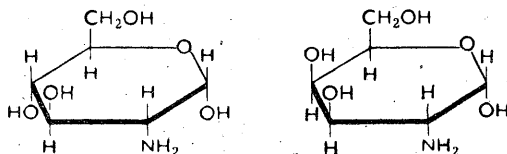
Klasyczną metodą syntezy aminocukrów jest otrzymywanie ich z cukrów o mniejszej liczbie atomów węgla przez działanie amoniaku i cyjanowodoru



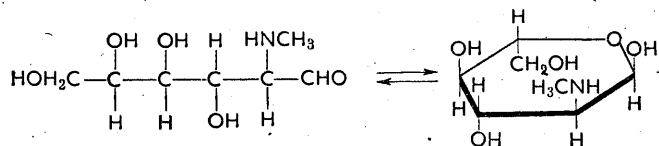
Najpierw powstaje monoizomina (II), która przyłączając HCN tworzy mieszaninę epimerycznych nityrów (III i IV). Przez hydrolizę każdego z tych nityrów otrzymuje się laktony wielohydroksyaminokwasów (V); redukcja laktonu daje aminocukier (VI).

Aminocukry mają własności silnie zasadowe i z kwasami tworzą sole dobrze krystalizujące. Grupa aminowa acetyluje się równie łatwo, jak grupy wodorotlenowe, lecz wiązania N-acetylowe są odporniejsze na hydrolizę niż wiązania O-acetylowe.

Wszystkie naturalne aminocukry są 2-amino-2-dezoksyaldozami, z których najszerszej rozpowszechnione są 2-amino-2-dezoksy-d-glikoza (zwana też glikozoaminą lub chitozoaminą) oraz 2-amino-2-dezoksy-d-galaktoza, czyli chondrozoamina



Chitozoamina jest elementem budowy polisacharydu chityny (str. 639) i muko-polisacharydów (str. 643). Reszta chondrozoaminy wchodzi w skład polisacharydów chrząstek (str. 644).

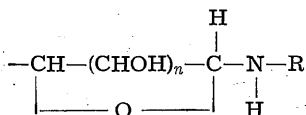
N-Metylo-*l*-glikozoamina

wchodzi w skład cząsteczki jednej z najważniejszych substancji antybiotycznych — streptomycyny (patrz t. II).

N - Glikozydy

(O-glikozydy patrz str. 570 i 611)

N-Glikozydy, zwane także glikozyloaminami, są pochodnymi pierścieniowych odmian cukrów, zbudowanymi tak samo, jak zwykle glikozydy, ale z tą różnicą, że wiązanie glikozydowe tworzy się nie przez atom tlenu, lecz azotu



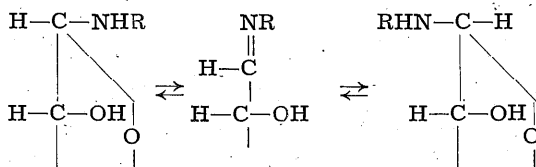
Po raz pierwszy krystaliczne N-glikozydy zostały otrzymane w 1888 r. przez Sorokina podczas ogrzewania aniliny z glikozą i fruktozą w roztworze alkoholowym. Podobnie jak i w zwykłych glikozydach (O-glikozydach) reszta cukru w N-glikozydach może występować w odmianach α i β oraz może istnieć w postaci pierścienia sześć- lub pięcioczłonowego.

Aglikonem mogą być aminy alifatyczne i aromatyczne, a także zawierające azot związki heterocykliczne.

Wiele N-glikozydów można otrzymać przez bezpośrednią reakcję cukrów z aminami w środowisku wodnym, wodno-alkoholowym lub alkoholowym, w temperaturze pokojowej.

Własności N-glikozydów są bardzo różne i zależne od charakteru aglikonów. Tak np. olbrzymia większość N-glikozydów hydrolizuje pod wpływem kwasów, przy tym wiele z nich — bardzo łatwo. Pewne jednak N-glikozydy, w szczególności pirymidyno-N-glikozydy (patrz t. II) są tak odporne na hydrolizę, że nieraz podczas hydrolizy kwasami wcześniej ulega rozkładowi składnik cukrowy, zanim wiązanie N-glikozydowe zostanie przerwane. Odporność N-glikozydów na hydrolizę pod wpływem zasad jest również bardzo różna.

Wiele N-glikozydów wykazuje mutarotację. Przyczyny tego nie należy uważać za ostatecznie wyjaśnioną. Możliwe, że w wodnych roztworach ustala się równowaga pomiędzy odmianami α i β N-glikozydu oraz pośrednią odmianą acykliczną



Nie jest jednak wykluczone, że przyczyną mutarotacji jest częściowa hydroliza N-glikozydu.

N-Glikozydy mają bardzo duże znaczenie. Do klasy N-glikozydów należą *nukleozydy* (produkty hydrolizy kwasów nukleinowych, str. 720), pewne koenzymy, mające duże znaczenie biologiczne, witaminy i in. N-Glikozydy amin alifatycznych o długich łańcuchach (dodecylo- i oktadecyloamina) mają zastosowanie w przemyśle włókienniczym. Pewne N-glikozydy amin aromatycznych są proponowane jako przeciwutleniacze kauczuku. W ostatnich latach zsyntetyzowano N-glikozydy pewnych aminozwiązków, będące środkami leczniczymi.

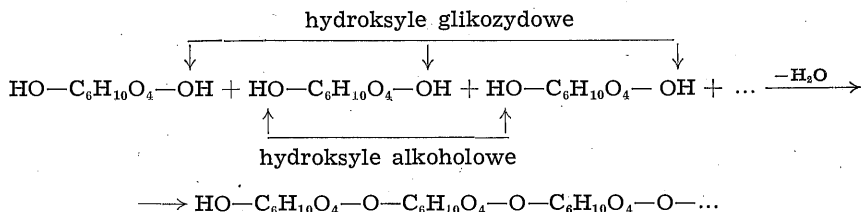
Węglowodany złożone, czyli cukry złożone (Polisacharydy, czyli poliozy)

Węglowodanami złożonymi nazywa się takie węglowodany, które na skutek hydrolizy ulegają rozkładowi, tworząc kilka cząsteczek monosacharydów dalej już nie hydrolizujących.

Tak więc węglowodany złożone są związkami podobnymi do bezwodników, tworzącymi się wskutek wydzielenia wody z kilku cząsteczek monoz:

n cząsteczek monoz $-(n-1)\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1$ cząsteczka polisacharydu.

Wszystkie polisacharydy zbudowane są według typu glikozydów. Podczas ich tworzenia się wydzieliła się woda, z reguły kosztem półacetalowej grupy wodorotlenowej jednej cząsteczki i jakiegokolwiek bądź hydroksylu (półacetalowego lub zwykłego, alkoholowego) drugiej cząsteczki, np.



Chcąc podkreślić taką właśnie budowę polisacharydów nazywa się je czasem *homozydami*, w odróżnieniu od *heterozydów* — zwykłych glikozydów, rozszczepiających się wskutek hydrolizy na cukry proste i substancje o charakterze niecukrowym (aglikony).

Homozydy, czyli cukry złożone, tworzą podczas hydrolizy jedynie cząsteczki cukrów prostych.

Najważniejszą reakcją polisacharydów jest reakcja hydrolizy, będąca odwróceniem reakcji ich powstawania

1 cząsteczka polisacharydu $+(n-1)\text{H}_2\text{O} \longrightarrow n$ cząsteczek monoz.

Oprócz wyrażonej tym równaniem całkowitej hydrolizy mogą przebiegać przejściowo reakcje hydrolizy częściowej, podczas których do czą-

steczki polisacharydu przyłącza się woda w ilości nie wystarczającej do całkowitego rozszczepienia na cząsteczki monosacharydów. Wówczas z cząsteczki bardziej złożonego polisacharydu powstają dwie lub kilka cząsteczek polisacharydu mniej złożonego.

Hydroliza polisacharydów, zwana czasem inwersją (przez analogię do hydrolizy cukru trzcinowego, w której wyniku zmienia się kierunek skręcania płaszczyzny polaryzacji), przebiega pod katalitycznym działaniem kwasów mineralnych lub naturalnych katalizatorów — enzymów.

Szybkość hydrolizy polisacharydów w obecności kwasów w dużym stopniu zależy od ich budowy, a zwłaszcza od tego, jakie odmiany monosacharydów wchodziły w skład ich budowy, odmiany piranozowe czy furanozowe, o konfiguracji α czy β (str. 550) itd.

Szczególnie specyficzna jest enzymatyczna hydroliza polisacharydów. Enzymy katalicznie przyspieszające hydrolizę polisacharydów (zwane *karbohydrazami*) działają wybitnie selektywnie, np. tylko na wiązanie α -glikozydowe (α -glikozydazy) lub tylko na wiązanie β -glikozydowe (β -glikozydazy).

Selektywność działania karbohydraz zależy także od szeregu innych, bardziej subtelnych szczegółów budowy polisacharydu. Tak np. pewne fermenty powodują hydrolizę tylko tych wiązań glikozydowych, które znajdują się na określonym liczbowo miejscu od końca łańcucha poliglikozydowego (znane są karbohydrazy hydrolizujące co drugie, co piąte lub co szóste wiązanie glikozydowe).

Wskutek selektywnego działania karbohydraz enzymatyczna hydroliza polisacharydów jest ważną metodą badania ich budowy.

Do polisacharydów należą bardzo rozmaite, pod względem ciężaru cząsteczkowego i własności, substancje i z tego powodu polisacharydy dzieli się zwykle na dwie grupy:

1. Oligosacharydy — małowcząsteczkowe polisacharydy, rozpuszczalne w wodzie i zdolne do krystalizacji.

2. Wyższe poliozy — wielkowcząsteczkowe polisacharydy, w wodzie rozpuszczalne mało lub wcale i w większości przypadków niekrystalizujące*.

Oligosacharydy z reguły mają smak słodki. Podczas hydrolizy każda cząsteczka oligosacharydu rozpada się na niewielką liczbę cząsteczek monosacharydu (od dwóch do sześciu). Ogólnie znanym przykładem oligosacharydu jest cukier trzcinowy, czyli buraczany, hydrolizujący na jedną cząsteczkę glikozy i jedną cząsteczkę fruktozy.

Wyższe poliozy (wyższe polisacharydy) nie mają smaku słodkiego. Podczas hydrolizy każda cząsteczka poliozy rozpada się na bardzo dużą liczbę cząsteczek monoz, wynoszącą nieraz dziesiątki lub nawet setki tysięcy. Najważniejszymi przedstawicielami polioz są skrobia i celuloza, szeroko rozpowszechnione w przyrodzie.

* W ostatnich latach pewne wyższe poliozy udało się otrzymać w stanie krystalicznym (str. 620).

Oligosacharydy

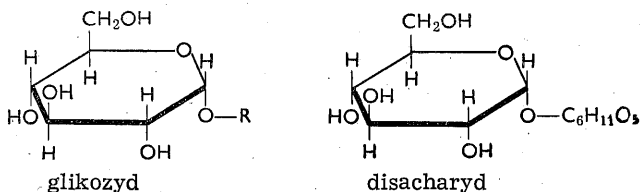
W zależności od liczby cząsteczek cukrów prostych tworzących się podczas hydrolizy cząsteczki oligosacharydu rozróżnia się:

disacharydy, czyli biozy (dwucukry),	hydrolizujące na 2 cząsteczki monozy;
trisacharydy, czyli triozy* (trójcukry),	„ „ 3 „ „
tetrasacharydy, czyli tetraozy (czterocukry),	„ „ 4 „ „
pentasacharydy, czyli pentaozy (pięciocukry),	„ „ 5 „ „
heksasacharydy, czyli heksaozy (sześciocukry),	„ „ 6 „ „

Największe znaczenie mają disacharydy (biozy).

Disacharydy, czyli biozy

Disacharydy są pewnego rodzaju glikozydami, w których rolę aglikonu spełnia reszta drugiej cząsteczki monosacharydu



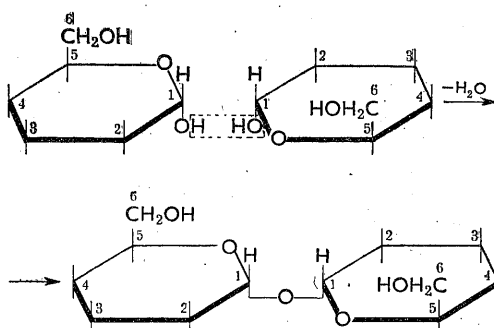
Reszty dwóch cząsteczek monosacharydu połączone ze sobą w cząsteczce disacharydu mogą być jednakowe lub różne. Podczas tworzenia się disacharydu jedna z cząsteczek monosacharydu zawsze wiąże drugą cząsteczkę za pomocą półacetalowej grupy wodorotlenowej. Co się tyczy drugiej cząsteczki monosacharydu, to może ona brać udział w tym wiązaniu również za pomocą półacetalowej grupy wodorotlenowej lub też za pomocą którejkolwiek innej grupy wodorotlenowej. W ostatnim przypadku, w cząsteczce disacharydu pozostanie jedna wolna półacetalowa grupa wodorotlenowa.

Brak lub obecność w cząsteczce disacharydu wolnej półacetalowej grupy wodorotlenowej przejawia się bardzo silnie we własnościach danego związku.

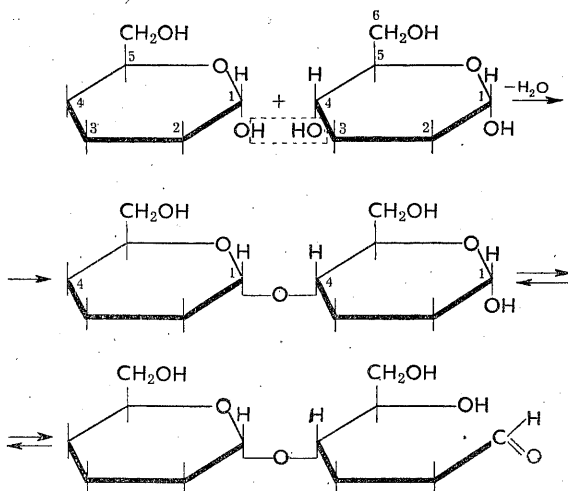
Jeżeli podczas tworzenia się disacharydu obie cząsteczki monosacharydu związały się za pomocą swych półacetalowych grup wodorotlenowych, to obie reszty monosacharydów mają trwałą postać pierścieniową: bez hydrolizy takiego disacharydu grupa aldehydowa utworzyć się nie może. Disacharyd taki nie ma własności redukujących i nie daje innych reakcji aldehydowych, np. z fenylohydrazyną nie tworzy hydrazone, nie przyłącza cyjanowodoru itd. Takie disacharydy nazywane są *disacharydami nieredukującymi* lub disacharydami grupy trehalozy (trehaloza jest disacha-

* Nazwa triozy jest jeszcze i dziś stosowana do aldehydu glicerynowego i dwuhydroksyacetonu. Dlatego, w celu uniknięcia nieporozumień, dla oligosacharydów zawierających trzy reszty monosacharydu lepiej jest używać terminu trisacharydy.

rydem składającym się z dwóch reszt glikozy połączonych ze sobą kosztem półacetalowych grup wodorotlenowych)



Jeżeli w reakcji tworzenia się disacharydu bierze udział półacetalowa grupa wodorotlenowa jednej cząsteczki monosacharydu i alkoholowa grupa wodorotlenowa drugiej cząsteczki, to w cząsteczce disacharydu zostaje zachowana jedna półacetalowa grupa wodorotlenowa. W takim przypadku cykliczna odmiana tej reszty monosacharydu może przechodzić w odmianę aldehydową. Tak zbudowane disacharydy mają własności redukujące i dają typowe reakcje aldehydów: tworzą hydrazony, przyłączają cyjanowodór itp. Takie dwucukry zwane są *disacharydami redukującymi* lub *disacharydami typu maltozy* (maltoza jest disacharydem zbudowanym z dwóch reszt glikozy, połączonych ze sobą kosztem półacetalowej grupy wodorotlenowej jednej cząsteczki i alkoholowej grupy wodorotlenowej przy atomie 4 węgla drugiej cząsteczki glikozy)



Ponieważ jedna z reszt monosacharydu może ulegać decyklizacji i przechodzić w inne odmiany cykliczne, disacharydy typu maltozy wykazują mutarotację i mogą krystalizować w odmianach α i β .

Przez ostrożne utlenienie disacharydów typu maltozy grupa aldehydowa redukującej reszty monosacharydu przechodzi w grupę karboksylową i powstają tzw. *kwasy aldobionowe*. Pod wpływem zasad redukująca część takich disacharydów (zawierająca wolną półacetalową grupę wodorotlenową) ulega epimeryzacji (str. 567). Tak więc, pod względem własności, disacharydy redukujące są bardzo podobne do monosacharydów.

Disacharydy grupy pierwszej, typu trehalozy, nazywane są niekiedy *glikozydo-glikozydami**; najważniejszymi z nich są: trehaloza i, szczególnie, sacharoza (cukier trzcinowy).

Najważniejszymi przedstawicielami disacharydów drugiej grupy, typu maltozy, zwanych czasem *glikozydo-glikozami** są: maltoza, celobioza, genjobioza i laktoza (cukier mlekowy).

Z wyliczonych wyżej dwucukrów tylko trehaloza, sacharoza i laktoza występują w stanie wolnym w przyrodzie; pozostałe, jeśli się spotyka w przyrodzie, to tylko jako produkty niecałkowitej hydrolizy wyższych polioz i glikozydów.

Większa część naturalnych bioz składa się z heksoz, tzn. mają one wzór empiryczny $C_{12}H_{22}O_{11}$, czyli $2C_6H_{12}O_6 - H_2O$. Jako rzadkie wyjątki znane są biozy składające się z jednej cząsteczki heksozy i jednej cząsteczki pentozy. Na przykład w nasionach wyki wąskolistnej (*Vicia angustifolia*) występuje glikozyd, dający podczas niecałkowitej hydrolizy *wicjanozę* $C_{11}H_{20}O_{10}$, biozę rozpadającą się podczas dalszej hydrolizy na heksozę — *d-glikozę* i pentozę — *l-arabinozę*. Glikozyd pietruszki — *apiina* — daje biozę rozszczepiającą się podczas dalszej hydrolizy na *d-glikozę* i *apiozę* (str. 576).

Budowa disacharydów. Badanie budowy disacharydów polega na rozstrzygnięciu następujących zagadnień:

1. Z reszt jakich monosacharydów składają się cząsteczki disacharydu?

2. W postaci jakich odmian występują reszty monoz? Tu z kolei trzeba rozstrzygnąć zagadnienia:

a) obecności odmiany α lub β , w szczególności co do konfiguracji wiązania (α lub β) glikozydowego;

b) obecności pierścienia piranozowego lub furanozowego.

W przypadku disacharydów nieredukujących pierścienie obu monoz składowych są utrwalone i zagadnienia (a) i (b) mają jednoznaczne rozwiązanie. Natomiast w przypadku disacharydów redukujących utrwalony jest tylko pierścień jednej reszty, a druga może istnieć w postaci wszystkich odmian tautomerycznych charakterystycznych dla monosacharydów

* Według projektu normy polskiej PN/C-1002 — monozylo-monozydami i monozylo-monozami (przyp. tłum.).

i dlatego w odniesieniu do drugiej reszty należy mówić tylko o odmianie przeważającej w danych warunkach.

3. Kosztem których grup wodorotlenowych następuje połączenie obu cząsteczek monosacharydu na cząsteczkę disacharydu?

Aby stwierdzić, reszty jakich monosacharydów tworzą cząsteczkę disacharydu, poddaje się go hydrolizie i powstałe monosacharydy identyfikuje się w ten lub inny sposób.

W celu ustalenia konfiguracji (α lub β) wiązania glikozydowego bardzo często posługujemy się selektywną hydrolizą enzymatyczną za pomocą α -glikozydazy (np. z drożdży) i β -glikozydazy (np. z emulsyny). W przypadku dwucukrów nieredukujących („glikozydo-glikozydów“) zagadnienie konfiguracji wiązania glikozydowego jest trudniejsze do rozwiązania niż w przypadku dwucukrów redukujących i wymaga specjalnych badań szczegółowych.

Cenne dane co do obecności pierścieni piranozowych lub furanozowych można zdobyć przez badanie kinetyki hydrolizy w środowisku kwaśnym: zwykle szybkość hydrolizy furanozydów jest znacznie większa niż szybkość hydrolizy piranozydów.

Dokładniejsze dane dotyczące budowy pierścieni daje metoda metylowania (patrz niżej).

Co się tyczy zagadnienia sposobu powiązania reszt monosacharydów, to brak reakcji aldehydowej, jak również brak mutarotacji są bezpośrednimi wskazówkami, że w utworzeniu disacharydu biorą udział półacetalowe grupy wodorotlenowe obu cząsteczek monosacharydu.

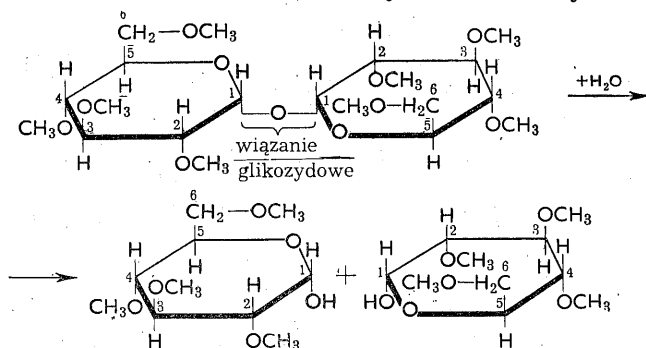
Natomiast w przypadku dwucukrów redukujących najpewniejsze dane daje metoda metylowania.

Metoda metylowania jest następująca. Przez działanie na disacharyd jodku metylu lub siarczanu metylu (w środowisku zasadowym) wymianie na grupy metylowe ulegają wszystkie atomy wodoru grup wodorotlenowych. Przez metylowanie disacharydów zbudowanych np. z heksoz tworzą się pochodne ośmiometylowe dwucukrów. Po zmetylowaniu przeprowadza się ostrożną hydrolizę w obecności kwasu, wskutek której zmetylowany disacharyd rozszczepia się na metylowane monosacharydy. Zbadanie budowy zmetylowanych monosacharydów, w szczególności oznaczenie położenia wolnych grup wodorotlenowych, pozwala wywnioskować, kosztem których grup wodorotlenowych były związane ze sobą w dwucukrze reszty cukrów prostych. Podczas hydrolizy w środowisku kwaśnym zmetylowanych disacharydów typu maltozy, oprócz rozszczepienia wiązania glikozydowego łączącego dwie reszty monoz, nastąpi również hydroliza wiązania metyloglikozydowego jednej z reszt monoz (mającej przed zmetylowaniem wolną półacetalową grupę wodorotlenową, której nie mają disacharydy typu trehalozy).

Tak więc, jeżeli hydrolizuje się ośmiometylowe pochodne dwucukrów typu trehalozy i typu maltozy, to w pierwszym przypadku otrzymuje się dwie cząsteczki

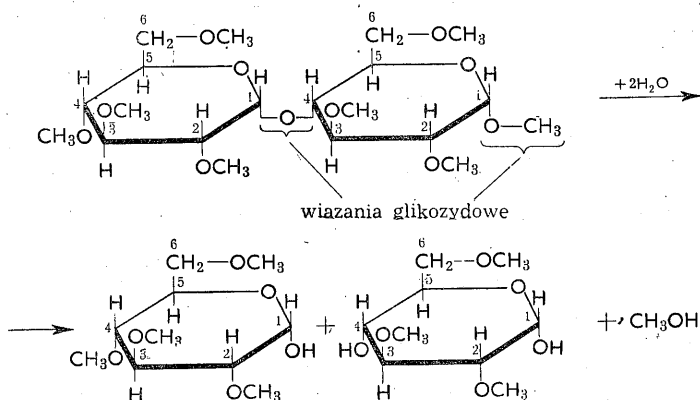
czterometyloheksozy, a w drugim — cząsteczkę czterometyloheksozy i cząsteczkę trójmetyloheksozy.

Hydroliza ośmiometylotrehalozy



2,3,4,6-czterometyloglikoza 2,3,4,6-czterometyloglikoza

Hydroliza ośmiometylomaltozy



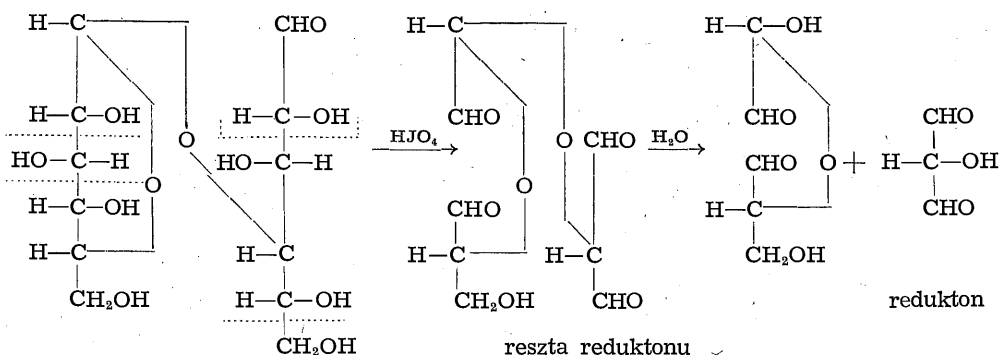
2,3,4,6-czterometyloglikoza 2,3,6-trójmetyloglikoza

Aby ustalić budowę dwucukrów redukujących składających się z reszt dwóch różnych cukrów prostych, trzeba jeszcze zbadać, w którym z nich półacetalowa grupa wodorotlenowa jest podstawiona, a w którym wolna. W tym celu należy stwierdzić, która z reszt monoz utworzyła, przez metylowanie i hydrolizę, pochodną trójmetylową, a która — czterometylową, tj. ustalić budowę każdej pochodnej metylowej.

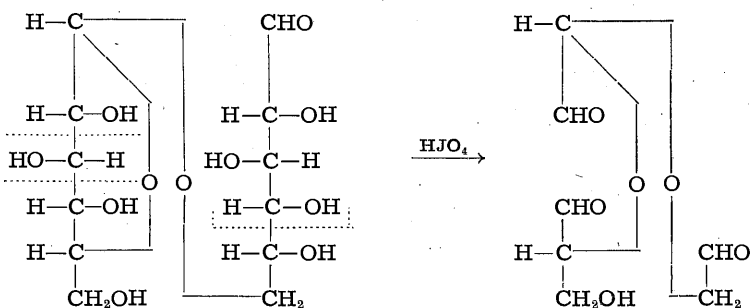
W disacharydach naturalnych szczególnie często spotyka się wiązanie glikozydowe 1,4', tzn. że wiązanie glikozydowe łączy atom 1 węgla jednej reszty monozy z atomem 4 węgla drugiej reszty monozy. Jednakże spotyka się również wiązania 1,6' i in.

W ostatnich czasach w badaniach budowy disacharydów zaczęto stosować metodę utleniania kwasem nadjodowym (str. 555), pozwalającą np. odróżnić w dwucukrach wiązania 1,4' i 1,6'. Podczas działania kwasu nadjodowego na dwucukier zawierający wiązania 1,4' wydzielą się jod, natomiast gdy obecne są wiązania 1,6',

to jod nie wydziela się. Wydzielanie jodu z kwasu nadjodowego uwarunkowane jest przypuszczalnie redukującymi własnościami *reduktonu* $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{O}$; np. maltoza (wiązanie 1,4') w odmianie aldehydowej reaguje z kwasem nadjodowym w sposób następujący:



Jeżeli w disacharydzie jest obecne wiązanie 1,6', to prawdopodobnie, podczas utleniania kwasem nadjodowym, nie tworzy się reszta reduktonu i wiązanie glikozydowe nie ulega hydrolizie



Utlenianie kwasem nadjodowym jest stosowane na szeroką skalę w chemii wyższych polioz (str. 625).

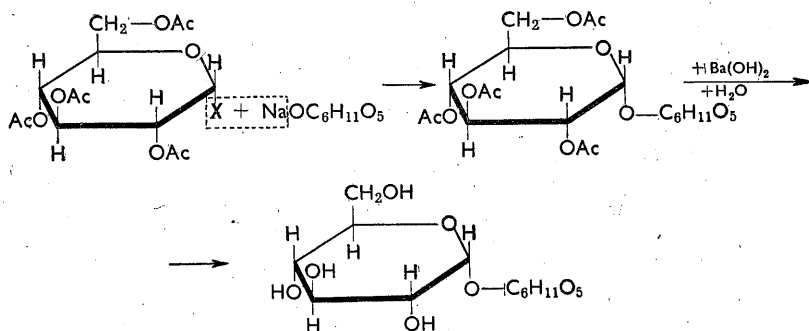
W celu utworzenia systematycznej nazwy, wyrażającej budowę disacharydów redukujących, przyjmuje się, że są one pochodnymi tego monosacharydu, który zachował wolną glikozydową grupę wodorotlenową. Za pomocą liczby wskazuje się, z którym atomem węgla tego monosacharydu związana jest glikozydowa reszta drugiego monosacharydu, a za pomocą liter α lub β — konfigurację reszty glikozydowej drugiego cukru prostego. Na przykład maltoza, której budowę poznaliśmy już trochę na str. 596, nazywa się 4-(α -glikopiranozydo)-glikozą. Analogicznie tworzy się nazwy disacharydów nieredukujących: np. trehaloza jest 1-(α -glikopiranozydo)- α -glikopiranozydem.

Sposoby otrzymywania disacharydów. Niektóre biozy spotyka się w przyrodzie w stanie wolnym lub w postaci glikozydów. Inne biozy można otrzymać przez częściową hydrolizę wyższych polioz.

Obecnie najważniejsze są naturalne źródła disacharydów, a syntezy ich mają głównie znaczenie teoretyczne i służą do potwierdzenia budowy danych bioz.

Najważniejsze metody syntezy disacharydów są następujące.

1. Działanie acetylohalogenoz na sodowe pochodne monosacharydu i następne usunięcie grup acetylowych przez hydrolizę



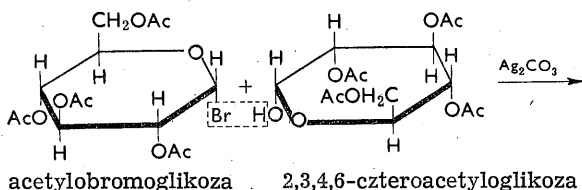
(Ac = CH_3CO ; X = chlorowiec).

Metodą tą, zaproponowaną i urzeczywistnioną w 1879 r. przez Kolliego, była wykonana pierwsza synteza disacharydu*; później analogicznych syntez dokonał Marchlewski (1896) oraz Fischer i Armstrong (1902).

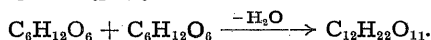
Wszystkie następne chemiczne metody syntezy disacharydów w zasadzie tylko odtwarzają i udoskonalają metodę Kolliego.

2. Działanie acetylohalogenozy w obecności węglanu lub tlenku srebra na acetylowaną monozę mającą tylko jedną wolną grupę wodorotlenową (Königs i Knorr, 1902).

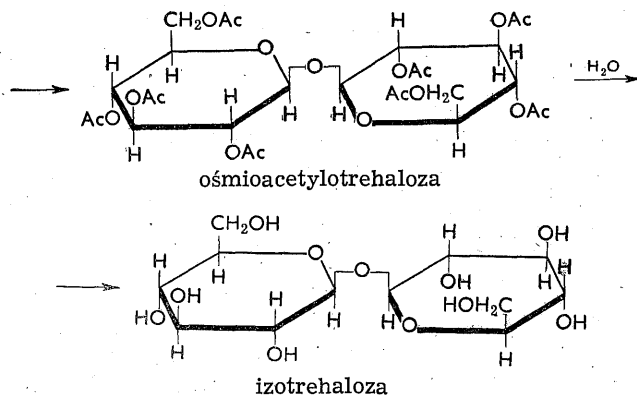
Otrzymany przez kondensację acetylowany disacharyd poddaje się hydrolizie w celu usunięcia grup acetylowych



* Przed Kollim, na początku siódmego dziesięciolecia ubiegłego wieku czyniono próby syntezy disacharydów przez działanie na zimno chlorowodem na roztwory monosacharydów według następującego schematu:

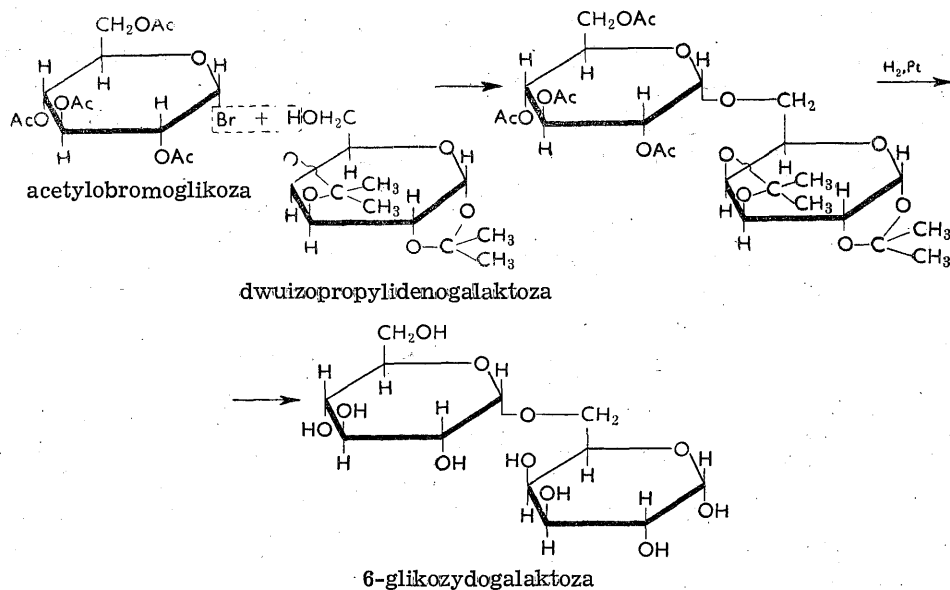


Jednakże, jak obecnie wiadomo, w reakcji tej powstają nie disacharydy, lecz bezwodniki disacharydów, a w niektórych przypadkach bezwodniki innych oligosacharydów.

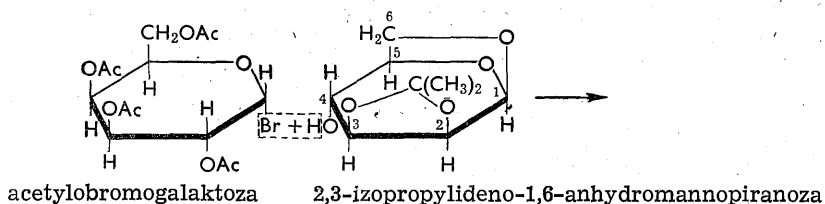


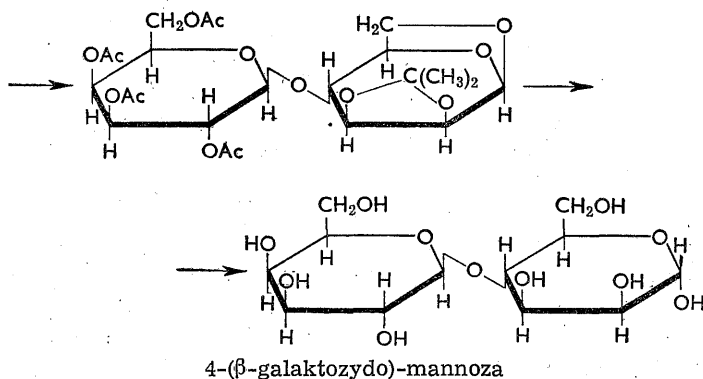
W metodzie tej zwykle otrzymuje się z α -acetylobromoglikozy disacharydy nie z wiązaniem α -, lecz β -glikozydowym, jednak stosując pewne katalizatory można otrzymać w ten sposób dwucukry również z wiązaniem α -glikozydowym. Tak otrzymuje się zwykle dwucukry typu trehalozy.

3. Działanie acetylohalogenozy na izopropylidenowe pochodne cukrów lub na izopropylidenoanhydrocukry



lub





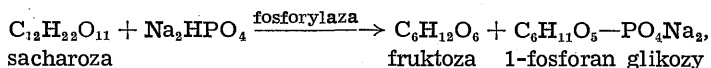
Następnie w celu odszczepienia grup acetylowych i izopropylidenowych stosuje się metodę redukcji katalitycznej.

Metoda syntezy disacharydów poprzez pochodne izopropylidenowe została opracowana stosunkowo niedawno. W porównaniu z poprzednimi metodami daje ona więcej możliwości syntezy dwucukrów o różnie związanych resztach monoz (nie tylko w pozycjach 1,4', lecz i 1,6', i in.).

4. Syntezy enzymatyczne

a) Syntezy z wolnych cukrów za pomocą karbohydraz*. Syntezy tego rodzaju znane są już od dawna. Disacharyd o wiązaniu α -glikozydowym — maltoza — został otrzymany przez działanie drożdży (α -glikozydazy) na stężony roztwór glikozy już w 1902 r. Przez działanie emulsyny (zawierającej β -glikozydazę) na stężone roztwory monosacharydów można otrzymywać disacharydy z wiązaniem β -glikozydowym. Reakcję tworzenia się dwucukrów przez bezpośrednie działanie na siebie cząsteczek wolnych monosacharydów (w obecności katalizatorów) nazywano *rewersją*, jako reakcję odwrotną do hydrolizy dwucukrów, czyli inwersji (str. 606).

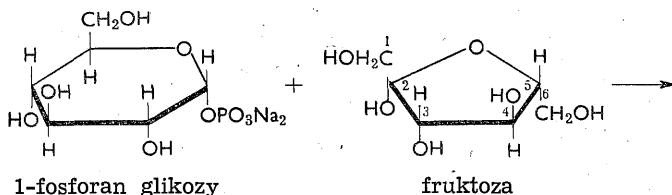
b) Syntezy z estrów fosforowych i wolnych cukrów za pomocą enzymu *fosforylasy*. Po stwierdzeniu przez K a g a n a (1940), że disacharydy ulegają rozszczepieniu pod wpływem fosforanów nieorganicznych i enzymu fosforylasy według równania



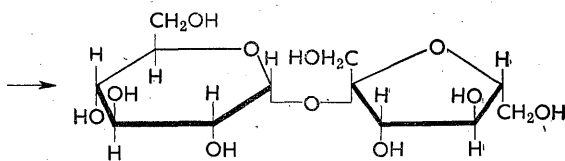
sacharoza

fruktoza 1-fosforan glikozv

została dokonana również reakcja odwrotna — enzymatyczna synteza disacharydów, w szczególności cukru trzcinowego, z fosforanów monoz i wolnych cukrów prostych



* *Karbohydrazami* nazywa się duża grupa enzymów katalitycznie przyspieszających hydrolityczne rozszczepienie wiązania glikozydowego w polisacharydach i glikozydach. Ponieważ działanie karbohydraz jest odwracalne, można je wykorzystać również do celów syntezy.



cukier trzcinowy (sacharoza)

W ostatnich latach dokonano szeregu tego rodzaju enzymatycznych syntez disacharydów.

Trehaloza, czyli mikoza, jest 1-(α -glikopiranozydo)- α -glikopiranozydem. Po raz pierwszy została ona wykryta w sporyszu (1832 r.), a następnie w wielu grzybach (stąd pochodzi używana czasem nazwa cukier grzybowy) i w pewnych bakteriach. Trehaloza występuje w dużych ilościach w kokonach opylaka *Larinus maculatus* i w widliczce *Selaginella*. Bezwodna topi się w temp. 203° ; skręcalność właściwa $[\alpha]_D^{20} = +197^{\circ}$ (bez mutarotacji).

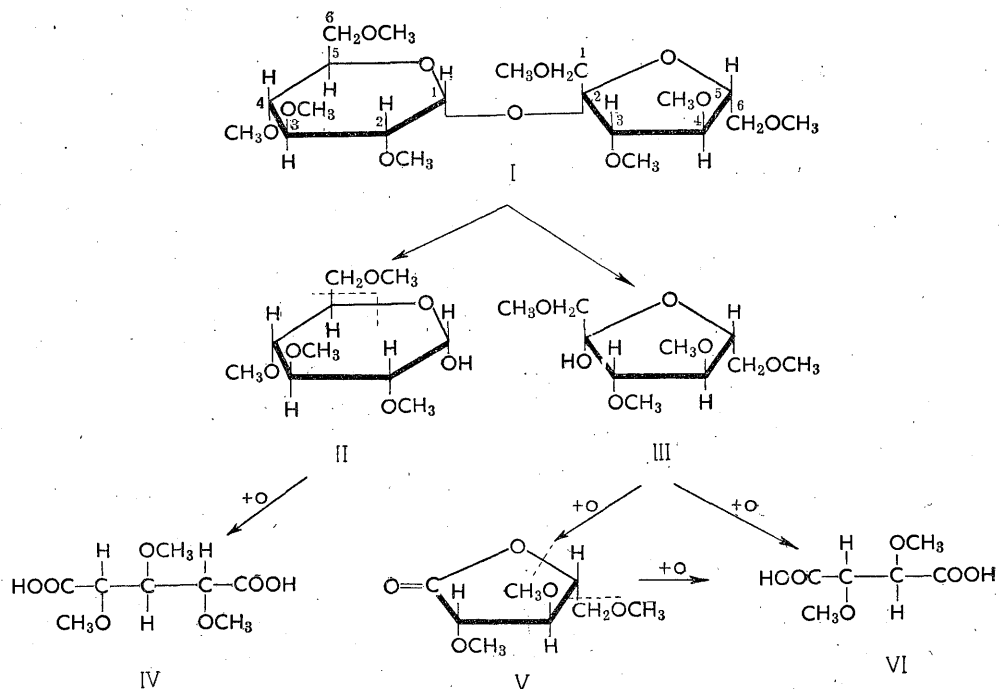
O dowodzie budowy trehalozy patrz str. 598 i nast.

Sacharoza, czyli cukier trzcinowy lub buraczany (zwykły cukier), jest 2-(α -glikopiranozydo)- β -fruktofuranozydem.

Cukier trzcinowy był znany już wiele wieków przed naszą erą.

Budowę sacharozy badano bardzo długi czas, przy czym najistotniejszych danych dostarczyła metoda metylowania.

Przez hydrolizę ośmiometylosacharozy (I)

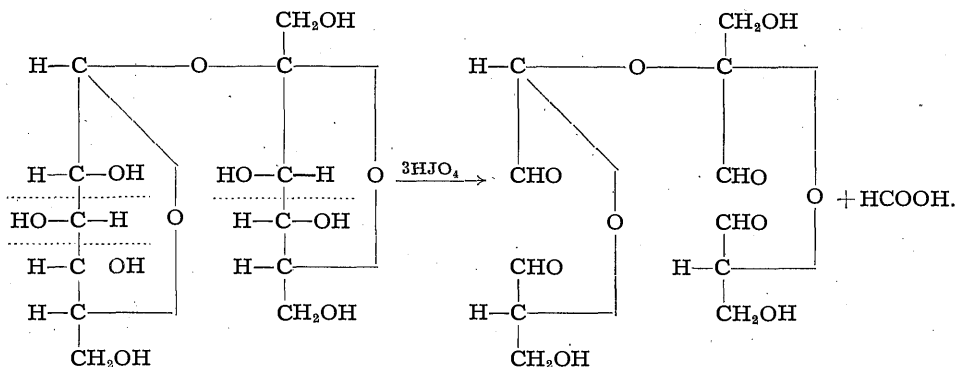


otrzymano czterometyloglikozę (II) i czterometylofruktozę (III), co potwierdziło, że sacharoza należy do dwucukrów typu trehalozy (str. 595).

Otrzymaną czterometyloglikozę (II) zidentyfikowano jako 2,3,4,6-czterometyloglikopiranozę, gdyż przez utlenienie dała kwas trójmetoksyglutarowy (IV), a przez metylowanie przechodziła w czterometylo-metyloglikozyd, identyczny z otrzymywanym przez metylowanie zwykłego α -metyloglikopiranozydu. Czterometylofruktozę zidentyfikowano jako 1,3,4,6-czterometylofruktofuranozę, ponieważ utleniana w rozmaitych warunkach dawała γ -lakton kwasu trójmetoksyksylonowego (V) i kwas dwumetylowinowy (VI).

Obecność w sacharozie reszty fruktozy w postaci pierścienia pięciocząłowego, a nie sześciocząłowego, wydawała się z początku bardzo nieoczekiwana, gdyż we wszystkich wolnych heksozach, m. in. i we fruktozie stwierdzono istnienie pierścieni sześciocząłowych. Należało przyjąć, że tworząca się podczas hydrolizy sacharozy fruktoza izomeryzuje się częściowo na fruktopyranozę. Później wykazano, że i w innych cukrach złożonych fruktoza występuje zwykle w postaci pierścienia pięciocząłowego.

W ostatnich latach budowa sacharozy została potwierdzona w reakcji utlenienia sacharozy kwasem nadjodowym, przy czym zużyte zostają 3 mole HJO_4 i tworzy się 1 mol kwasu mrówkowego



W reakcji tej wcale nie powstaje aldehyd mrówkowy, co z kolei świadczy o tym, że w żadnej z reszt monoz nie ma wolnej grupy wodorotlenowej przy atomie 5 węgla (patrz str. 555 i nast.).

Cukier trzcinowy jest szeroko rozpowszechniony w świecie roślinnym. Liście i nasiona zawsze zawierają niewielkie ilości cukru trzcinowego. Występuje on także w owocach, często razem z monozami, np. w morelach, brzoskwiniach, gruszkach, ananasach i in. W szczególnie dużych ilościach znajduje się on w korzeniach buraka cukrowego (do 27%, średnio 16–20%) oraz w łodygach prosa cukrowego (sorgo) i trzciny cukrowej (w soku 14–26%), z których wydobywa się go na skalę przemysłową.

W przemyśle cukier trzcinowy wyodrębnia się z buraka cukrowego w następujący sposób. Buraki cukrowe tną się na cienkie paski i wyciąga z nich cukier i inne substancje rozpuszczalne za pomocą gorącej wody (dyfuzja). Świeża woda wpuszczana jest przy tym do krajanki najbardziej wylugowanej, skąd przechodzi do dyfuzorów zawierających coraz mniej wylugowany surowiec i w końcu kierowana jest do świeżej krajanki (zasada przeciwną). W rezultacie otrzymuje się roztwór zawierający 12–15% cukru, traktuje się go wapnem (defekacja), które zobojętnia i częściowo

strąca wolne kwasy (szczawiowy, cytrynowy) oraz fosforany, białka i substancje barwne buraka. Mały nadmiar wapna przechodzi do roztworu, tworząc cukrzany; w celu rozłożenia ich roztwór nasycza się dwutlenkiem węgla (saturacja). Po oddzieleniu osadu w prasach filtracyjnych, roztwór znów poddaje się defekacji, saturacji i sączeniu. Następnie roztwór zagęszcza się przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem (w wyparkach). Po ochłodzeniu cukier wydziela się przez pewien czas w postaci drobnych kryształów. Kaszowatą masę odwirowuje się, oddzielając w ten sposób kryształy od roztworu. Przez powtórne zagęszczenie i krystalizację wydziela się z roztworu resztę cukru, po czym pozostaje niekrystalizująca już gęsta masa, zwana *melasą*. Melasa zawiera jeszcze trochę cukru oraz rozmaite domieszki bezazotowe i zawierające azot (z tych ostatnich szczególnie ważna jest betaina).

Otrzymany w ten sposób surowy cukier poddaje się oczyszczeniu (rafinowaniu). W tym celu rozpuszcza się go w wodzie, roztwór sączy przez specjalny węgiel (zwierzęcy lub drzewny, aktywowany) i zagęszcza aż do krystalizacji.

Cukier trzcinowy można otrzymać w postaci dużych przezroczystych kryształów układu jednoskośnego. Jest on bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, szczególnie gorącej, i łatwo daje gęste przesycone roztwory (syropy). Własności fizyczne roztworów cukru trzcinowego są dobrze znane: na nich ustalano i sprawdzano prawa fizykochemiczne roztworów.

Roztwory cukru trzcinowego nie wykazują mutarotacji, co zgadza się z jego budową. Skręcalność właściwa roztworów wodnych cukru trzcinowego jest dość stała i może służyć do oznaczania stężenia roztworów cukru ($[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$ przy zawartości 30 g cukru w 100 ml roztworu).

Cukier trzcinowy krystalizuje w dwóch odmianach. Jedna z nich, otrzymywana z większości rozpuszczalników, topi się w temp. 185° z małym rozkładem; druga odmiana, otrzymywana przez krystalizację z alkoholu metylowego, topi się w temp. 170° . Zwyczajnie temperatura topnienia sacharozy wynosi $160\text{--}185^\circ$ w zależności od sposobu oczyszczenia; przez ochłodzenie stopiona sacharoza zastyga na bezpostaciową, szklistą masę. W wyższych temperaturach sacharoza brunatnieje rozkładając się z wydzieleniem wody i tworzy tzw. karmel — mieszaninę substancji niekrystalizujących. Podczas dalszego ogrzewania karmel zwęglą się wydzielając pary i gazy.

Cukier trzcinowy nie redukuje płynu Fehlinga, nie reaguje z fenylohydrazyną i nie ulega zmianom pod wpływem rozcieńczonych zasad. Podczas hydrolizy pod wpływem kwasów lub enzymów, np. diastazy albo zawartej w drożdżach fermentacji spirytusowej inwertazy, rozpada się on („inwertuje się”) na mieszaninę jednakowych ilości *d*-glikozy i *d*-fruktozy. Mieszaninę tę nazywa się cukrem inwertowanym; skręca ona płaszczyznę polaryzacji na lewo, ponieważ fruktoza silniej skręca na lewo niż glikoza na prawo.

Z zasadami cukier trzcinowy daje cukrzany. Różną rozpuszczalność cukrzanów metali ziem alkalicznych (w szczególności wapnia) można wykorzystać do wydzielenia cukru z roztworów. Cukrzan jednowapniowy $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$ i cukrzan dwuwapniowy $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$ są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Podczas gotowania ich roztworów wypada osad trudno rozpuszczalnego cukrzanu trójwapniowego $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$.

Przez działanie bezwodnika octowego na cukier trzcinowy powstaje ośmioacetylosacharoza, $C_{12}H_{14}O_8(OCOCH_3)_8$, o temp. topn. 67° ; ma ona smak gorzki.

W 1937 r. zaproponowano specyficzną reakcję barwną na sacharozę: zasadowy roztwór dwuazouracylu* daje zielone zabarwienie z sacharozą lub oligosacharydami,

* Dwuazouracyl — pochodna pirymidyny (patrz t. II).

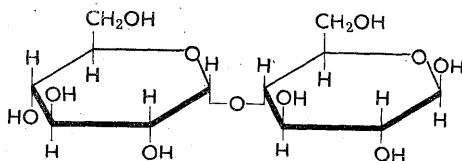
zawierającymi sacharozę jako część składową (np. z trisacharydami — rafinozą, gencjanozą i in.).

Zastosowanie cukru zwykłego jako środka smakowego i konserwującego jest ogólnie znane.

Synteza cukru trzcinowego. Chemiczna synteza cukru trzcinowego stanowi jedno z najtrudniejszych zagadnień chemii cukrów, do dziś jeszcze nie rozwiązane. W literaturze chemicznej nieraz już pojawiały się komunikaty o syntezie sacharozy, lecz później okazywało się, że opisanych syntez nie można było powtórzyć lub też że otrzymany produkt jest nie sacharozą, lecz jej stereoisomerem. Szczególną trudność tej syntezy stanowi okoliczność, że składniki sacharozy — glikoza i fruktoza — wchodząc w postaci ustalonych odmian α i β mogą utworzyć cztery produkty sprzęgnięcia: α - α' , α - β' , β - β' i β - α' , przy czym reszta fruktozy powinna wejść w postaci pierścienia pięciocząłowego. Jeden z takich izomerów — izosacharoza, czyli 2-(β -glikozydo)- α -fruktozyd — został otrzymany przez Picteta.

Enzymatycznej syntezy sacharozy dokonali Oparin i Kursanow w 1928 r. W 1942 r. udało się otrzymać za pomocą syntezy enzymatycznej sacharozę w stanie krystalicznym.

Maltoza (cukier słodowy) jest 4-(α -glikopiranozydo)-glikozą



Z kilku znanych izomerycznych bioz rozpadających się podczas hydrolizy na dwie cząsteczki *d*-glikozy, tj. glikobioz, maltoza jest najważniejsza. Dowody budowy maltozy podano już przedtem (str. 599).

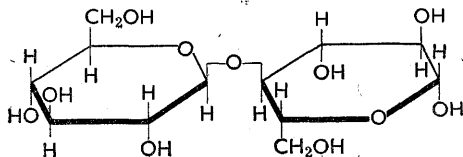
Maltozę otrzymuje się jako produkt niecałkowitej hydrolizy skrobi pod wpływem enzymów znajdujących się w słodzie, tj. wykiełkowanych i następnie wysuszonych i zmielonych ziarnach zbóż. Nazwa maltoza powstała właśnie z łacińskiego słowa *maltum* — sól. Maltozę spotyka się często w organizmach zwierzęcych, a szczególnie w roślinnych jako przejściowy produkt enzymatycznego rozszczepienia skrobi.

Maltoza krystalizuje z jedną cząsteczką wody w postaci cienkich, białych igieł, topiących się w temp. 102—103°. Kryształy maltozy są izomerem β . Roztwory maltozy silnie skręcają płaszczyznę polaryzacji na prawo i wykazują zjawisko mutarotacji: $[\alpha]_D^{20} = +111,7 \rightarrow +130,4^\circ$.

Maltoza redukuje płyn Fehlinga, daje hydrazon i osazon; można ją utlenić na jednozasadowy kwas maltobionowy, który przez hydrolizę można rozszczepić na *d*-glikozę i kwas *d*-glikonowy.

Maltozę zsyntetyzowano przez działanie maltazy (enzym drożdży) na stężone roztwory glikozy.

Celobioza (celoza jest 4-(β -glikozydo)-glikozą. Jest ona zbudowana tak samo jak maltoza, lecz jest β -glikozydem



gdy maltoza jest α -glikozydem.

Celobiozę otrzymano po raz pierwszy przez ogrzewanie celulozy z mieszaniną kwasu siarkowego i bezwodnika octowego. Powstający ośmiooctan celobiozy dawał przez hydrolizę alkoholowym roztworem KOH wolną celobiozę.

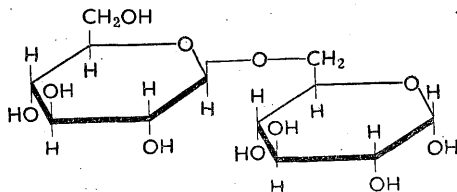
Celobioza jest przejściowym produktem enzymatycznej hydrolizy celulozy, podobnie jak maltoza — hydrolizy skrobi.

Krystaliczna celobioza jest odmianą β ; topi się w temp. 225° , roztwory jej ulegają mutarotacji, przy czym $[\alpha]_D^{20}$ zmienia się w granicach od $+14,2$ do $+34,6^\circ$.

Pod działaniem wapna, wskutek epimeryzacji (str. 567), celobioza przechodzi w dwucukier 4-(β -glikozydo)-mannozę (D a n i ł o w).

Celobioza została zsyntetyzowana tak metodą chemiczną, jak i biochemiczną przez działanie enzymu — emulsyny — na stężone roztwory glikozy w obecności glikolu.

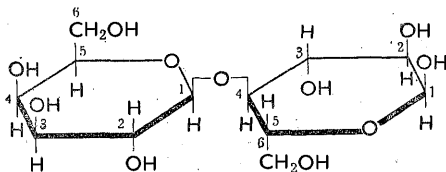
Gencjbioza, czyli 6-(β -glikozydo)-glikoza, otrzymywana przez hydrolizę glikozydu amigdaliny, jak również trisacharydu gencjanozy, ma budowę następującą:



Gencjbioza powstaje również podczas długotrwałego działania emulsyny na rozcieńczone roztwory glikozy.

Gencjbioza krystalizująca z dwiema cząsteczkami alkoholu metylowego i będąca α -izomerem topi się w temp. $85-86^\circ$; roztwory jej wykazują mutarotację $[\alpha]_D^{20} = +21,4 \rightarrow +8,7^\circ$; odmiana β , nie zawierająca rozpuszczalnika, topi się w temp. $190-195^\circ$.

Laktoza (cukier mlekowy) jest 4-(β -galaktopiranozydo)-glikozą i znana jest od 1633 r.



Laktoza występuje w mleku w ilości 4—5% i można wyodrębnić ją z serwatki zsiadłego mleka odtłuszczonego, przez oddzielenie twarogu, zagęszczenie roztworu i krystalizację.

Podany wzór budowy laktozy potwierdzają wyniki hydrolizy enzymatycznej (laktoza ulega hydrolizie pod wpływem β -glikozydazy) i wyniki metylowania. Ośmiometylolaktoza hydrolizuje na czterometylogalaktozę i trójmetryloglikozę. Czterometylogalaktoza jest identyczna z czterometylogalaktozą otrzymaną przez całkowite zmetylowanie zwykłego metylogalaktopiranozydu, tzn. jest ona 2,3,4,6-czterometylogalaktozą. Trójmetryloglikozą otrzymaną przez hydrolizę ośmiometylogalaktozy jest identyczna z trójmetryloglikozą, powstającą przez hydrolizę ośmiometylomaltozy (str. 599), tzn. jest 2,3,6-trójmetryloglikozą.

Laktoza wykazuje mutarotację i może występować w dwóch odmianach (α i β). Zwykle istnieje jako odmiana α , w postaci kryształów, zawierających jedną cząsteczkę wody (temp. topn. 202°). Obie odmiany skręcają płaszczyznę polaryzacji w prawo. Skręcalność właściwa roztworu w równowadze (obliczona dla wodzianu) $[\alpha]_D^{20} = +52,6^\circ$.

Laktoza jest 4—5 razy mniej słodka niż sacharoza.

Podczas hydrolizy pod wpływem kwasów lub enzymów laktoza rozszczepia się na *d*-galaktozę i *d*-glikozę. Niektóre organy roślin i zwierząt zawierają często specyficzne enzymy, zwane *laktazami*, które powodują hydrolizę cukru mlekowego.

Laktoza została zsyntetyzowana z acetylochlorogalaktozy i pochodnej sodowej glikozy oraz metodą enzymatyczną.

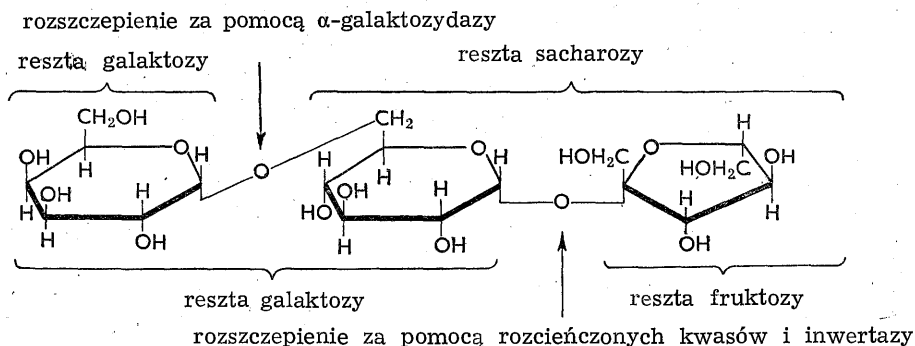
Cukier mlekowy ma zastosowanie w farmacji jako dodatek do tabletek, pigułek itp. (gdyż nie jest tak higroskopijny, jak inne cukry) i jako środek odżywczy dla niemowląt.

Trisacharydy i tetrasacharydy

Z trisacharydów najlepiej zbadane są: rafinoza, melicytoza i gencjanoza, z tetrasacharydów — manneotetroza.

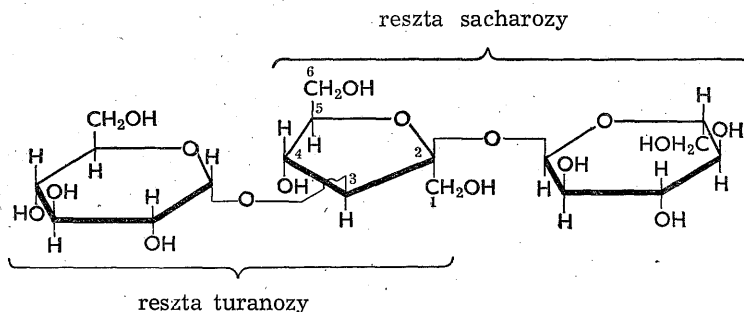
Rafinoza (melitrioza) jest α -galaktozydo-sacharozą, czyli 6-(α -galaktopiranozydo)- α -glikopiranozydo- β -fruktofuranozydem. Znajduje się ona w małej ilości w buraku cukrowym; nie ma smaku słodkiego. Podczas otrzymywania sacharozy z buraka cukrowego obecność rafinozy może powodować zwiększoną skręcalność właściwą roztworów sacharozy, wskutek czego rafinozę nazywają niekiedy „plus-cukrem”.

Przez całkowitą hydrolizę rafinoza daje *d*-fruktozę, *d*-glikozę i *d*-galaktozę. Podczas ostrożnej hydrolizy rafinozy za pomocą kwasów lub enzymu *inwertazy* otrzymuje się *d*-fruktozę i biozę zwaną melibiozą, która, podobnie jak cukier mlekowy, ma własności redukujące i przez dalszą hydrolizę rozszczepia się na *d*-galaktozę i *d*-glikozę. Pod wpływem enzymu *α -galaktozydazy*, zawartego w emulsynie, rafinoza rozpada się na *d*-galaktozę i cukier trzcinowy.

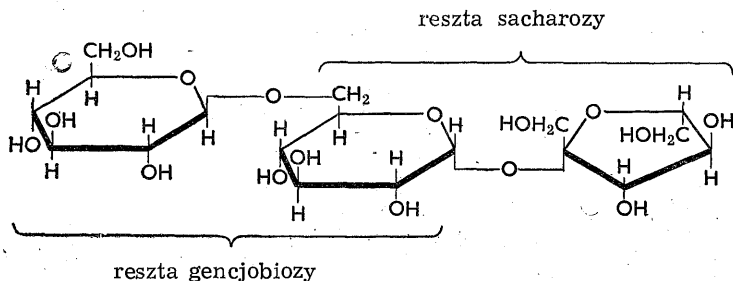


Rafinoza nie daje reakcji charakterystycznych dla grupy karbonylowej.

Melicytoza jest α -glikozydo-sacharozą, czyli 3-(α -glikopiranozydo)- β -fruktofuranozydo- α -glikopiranozydem; występuje w pewnych odmianach manny. Podczas hydrolizy melicytoza rozpada się na dwie cząsteczki *d*-glikozy i jedną cząsteczkę *d*-fruktozy; przez niecałkowitą hydrolizę powstaje *d*-glikoza i bioza — turanoza

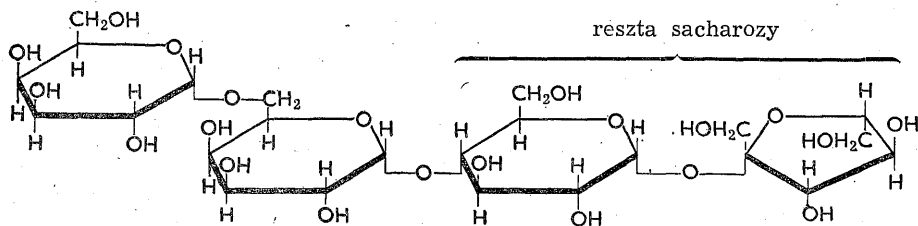


Genejanoza jest 6-(β -glikozydo)-sacharozą, czyli 6-(β -glikopiranozydo)- α -glikopiranozydo- β -fruktofuranozydem



Znajduje się ona w korzeniach goryczki żółtej (*Gentiana lutea*). Przez całkowitą hydrolizę gencjanozy tworzą się dwie cząsteczki glikozy i jedna cząsteczka fruktozy. Rozcieńczony kwas siarkowy lub inwertaza rozszczepia ją na fruktozę i gencjbiozę.

Manneotetroza (stachioza), będąca α -galaktozydo- α -galaktozydosaacharozą, występuje w mannie obok melicytozy. Podczas hydrolizy daje ona dwie cząsteczki galaktozy, jedną cząsteczkę glikozy i jedną cząsteczkę fruktozy.



Glikozydy naturalne

Glikozydy są bardzo szeroko rozpowszechnione zarówno w świecie zwierzęcym, jak i, szczególnie, w świecie roślinnym. Podczas hydrolizy glikozydów naturalnych otrzymuje się monosacharydy i, częściej, oligosacharydy. Wiele glikozydów daje podczas hydrolizy *D*-glikozę, ale nierzadko spotyka się glikozydy fruktozy, galaktozy, mannozy, jak również pentoz — ksylozy, arabinozy, rybozy (substancje nukleinowe) — i metylopentoz.

Glikozydy naturalne dzieli się najczęściej według charakteru chemicznego ich aglikonów. Do grupy *glikozydów fenoli* zalicza się szeroko rozpowszechnione w roślinach glikozydy zawierające jako aglikony fenole i fenoloalkohole. Do nich należą np.: glikozyd hydrochinonu — *arbutyna*, glikozyd alkoholu salicylowego — *salicyna* (z kory wierzby) — glikozyd alkoholu koniferylowego — *koniferyna* (z soku roślin iglastych). Do grupy glikozydów zawierających w roli aglikonu pochodne antrachinonu zalicza się *kwasy ruberytrynowe* (glikozyd alizaryny), znajdujący się w korzeniach marzanny (*Rubia tinctorum*) i in., oraz liczne *emodyny*, występujące w korze kruszyny, liściach senesu itp. Do grupy *glikozydów flawonowych* należą glikozydy dające podczas hydrolizy pochodne flawonu (np. *rutyna*). *Glikozydy antocyjanów*, substancji barwnych kwiatów i owoców, zawierają jako aglikony, antocyjanidyny — sole piryliowe (patrz t. II). Bardzo duże znaczenie mają glikozydy, których aglikonami są substancje spokrewnione ze steroidami. Do tej grupy należą glikozydy wywierające duży wpływ na działalność serca i dlatego nazywane *glikozydami nasercowymi* (glikozydy naparstnicy i różnych odmian strofantusa oraz miłka) oraz bardzo trujące *saponiny* (patrz t. II).

Osobną grupę glikozydów stanowią *garbniki*.

Wiele glikozydów zawiera azot. Należą do nich *glikozydy cyjanoforowe*, hydrolizujące z wydzielaniem cyjanowodoru (np. amigdalina i prunazyna, patrz niżej), *indykany*, dające podczas hydrolizy indoksył (z którego otrzymywano „naturalny” barwnik indygo) i *nukleozydy*, będące N-glikozydami, w których aglikonami są zasady purynowe i pirymidynowe (patrz t. II). Nukleozydy są składnikami substancji nadzwyczaj ważnych z biologicznego punktu widzenia — nukleotydów (np. kwas adenilowy), kwasów nukleinowych i nukleoproteidów (białek jąder komórkowych).

Niektóre glikozydy zawierają siarkę (np. synigryna, patrz niżej).

Wiele z glikozydów ma zastosowanie w medycynie.

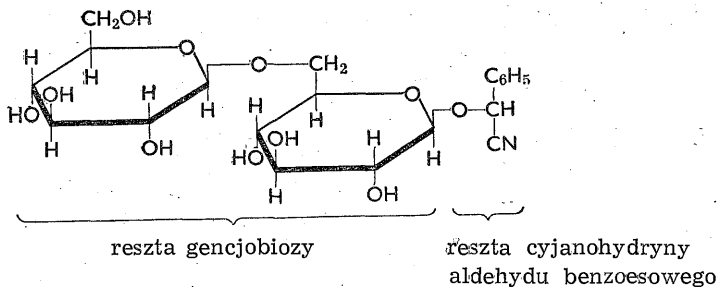
Godny uwagi jest fakt, że ogromna większość znanych glikozydów naturalnych jest β -glikozydami i zgodnie z tym zdolna jest do hydrolitycznego rozszczepienia pod wpływem β -glikozydaz nasion migdała.

Amigdalina $C_{20}H_{27}O_{11}N \cdot 3H_2O$ znajduje się w nasionach gorzkiego migdału (2,5—3,5%), w pestkach brzoskwiń (2—3%), moreli i śliwek (1—1,8%), wiesien (0,8%), jabłek, gruszek oraz w liściach laurowiśni i in. Tworzy ona kryształy o słabym gorzkim smaku, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu na ciepło, trudno rozpuszczalne na zimno. Bezwodna amigdalina topi się w temp. 215°, skręca płaszczyznę polaryzacji na lewo: $[\alpha]_D = -40^\circ$.

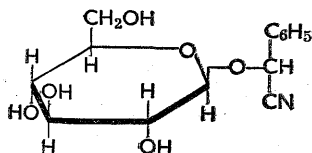
Pod działaniem kwasów amigdalina rozpada się na dwie cząsteczki glikozy, jedną cząsteczkę aldehydu benzoowego i jedną cząsteczkę cyjanowodoru



W ten sam sposób rozpada się ona pod wpływem enzymów zawartych w migdale: *emulsyny*, odszczepiającej obie cząsteczki glikozy, i *hydroksynitrylasy*, odszczepiającej cząsteczkę cyjanowodoru. W amigdalinie glikoza występuje jako disacharyd gencjiozoza. Budowę amigdaliny, będącej β -glikozydem, wyraża wzór



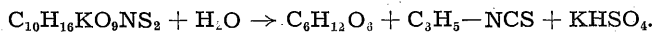
Przez działanie wyciągu z drożdży na amigdalinę następuje odłączenie jednej cząsteczki glikozy i powstaje związek $C_{14}H_{17}O_6N$ identyczny z naturalnym glikozydem *prunazyną*



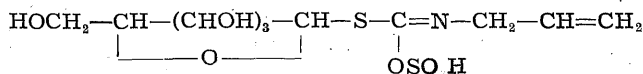
Reakcja ta potwierdza, że cyjanowodor znajduje się w aglikonie amigdaliny i że cukier wchodzący w jej skład jest disacharydem.

Amigdalina została zsyntetyzowana dwoma różnymi metodami.

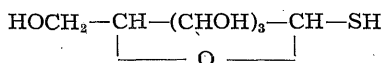
Synigryna $C_{10}H_{17}O_9NS_2$, zwana dawniej *kwadem mironowym*, jest glikozydem nasion gorzicy i korzeni chrzanu, gdzie występuje (w ilości 3—3,5%) w postaci soli potasowej. Sól ta tworzy łatwo rozpuszczalne w wodzie kryształy o temp. topn. 126—127°, zawierające jedną cząsteczkę wody krystalizacyjnej. Synigryna jest nie trwałą. Sól potasowa synigryny pod wpływem enzymu zawartego w nasionach gorzicy, zwanego *mirozyną*, rozpada się na glikozę, allilowy olejek gorzyczny i kwaśny siarczan potasu



Budowę synigryny wyraża wzór



W glikozydzie tym tlen glikozydowy zastąpiony jest przez atom siarki. Rozszczepienia synigryny można dokonać w ten sposób (działając metylanem), że atom siarki pozostaje w cząsteczce glikozy i tworzy 1-tioglikozę



Do chwili obecnej nie ustalono, czy synigryna jest glikozydem α , czy β .

Wyższe poliozy, czyli wyższe polisacharydy

Budowa wyższych polioz. Ponieważ wyższe poliozy są substancjami wielkocząsteczkowymi, zawierającymi setki i tysiące reszt monosacharydów, budowy ich nie udawało się oznaczyć przez długie lata.

Poglądy na budowę wyższych polioz rozwijały się w dwóch kierunkach. Jedni badacze (Hess i in.) przypuszczali, że wyższe poliozy, np. skrobia i celuloza, są stosunkowo małowcząsteczkowymi cyklicznymi bezwodnikami monosacharydów (np. glikozy), „zasocjowanymi“ za pomocą sił powinowactwa szczątkowego (sił van der Waalsa) w duże agregaty.

Stronnicy drugiego poglądu (Staudinger, Haworth i in.) uważali, że skrobia, celuloza i inne wyższe poliozy są związkami rzeczywiście wielkocząsteczkowymi, w cząsteczkach których reszty monosacharydów połączone są w łańcuchy lub sieci kosztem wartościowości głównych. Według tych badaczy substancje takie są mieszaninami „homologów polimerycznych“, które można charakteryzować na podstawie tylko przeciętnego ciężaru cząsteczkowego. W substancjach naturalnych lub w produktach przerobu wyższych polioz te homologi polimeryczne mogą być „zasocjowane“ za pomocą sił międzycząsteczkowych we włókna, nici itp.

Rozwój chemii organicznej w ciągu ostatnich 10—15 lat wykazał, że słuszne były poglądy zwolenników drugiego kierunku.

Dzięki licznym pracom, głównie szkół Hawortha, Freudenberga i Meyera, ustalono ostatecznie, że wyższe poliozy zbudowane są z olbrzymiej liczby reszt monosacharydów, związanych siłami wartościowości głównych. Ogólne zarysy budowy wielu wyższych polioz ustalone są obecnie dosyć dobrze.

Wszystkie zagadnienia nasuwające się podczas badania budowy disacharydów (str. 597 i nast.) trzeba rozwiązywać również w czasie badania budowy wyższych polioz, jednak w tym ostatnim przypadku zadanie komplikuje się wskutek wielkiego ciężaru cząsteczkowego tych związków.

Większa część zbadanych polisacharydów składa się z reszt *d*-glikozy; do takich polisacharydów należą, mające największe znaczenie, skrobia, glikogen i celuloza. Istnieją jednak i takie wyższe poliozy, których cząsteczki składają się z reszt *d*-fruktozy, *d*-mannozy, *d*-galaktozy, *d*-ksylozy, *d*-arabinozy, jak również z reszt kwasów uronowych (glikuronowego, galakturonowego i mannuronowego) oraz glikozoaminy. Reszty monosachary-

dów występują w wyższych poliozach zarówno w odmianie α , jak i β ; częściej spotyka się pierścienie sześciocłonowe (piranozowe), ale czasem również i pięciocłonowe (furanozowe). Reszty cząsteczek monosacharydów tworzą łańcuchy proste albo w mniejszym lub większym stopniu rozgałęzione. Podobnie jak i w oligosacharydach, w wyższych poliozach każda reszta monozy związana jest z resztą sąsiednią, z reguły, za pomocą tlenu półacetalowej grupy wodorotlenowej, tzn. wyższe poliozy można uważać za poliglikozydy.

Tworząc różne wyższe poliozy glikozydowa grupa wodorotlenowa cząsteczki monozy może reagować z różnymi alkoholowymi grupami wodorotlenowymi drugiej cząsteczki. Bardzo często tworzy się wiązanie glikozydowe 1,4' (w skrobi, glikogenie i celulozie), jednakże spotyka się i inne rodzaje wiązań, np. 1,6' (w pewnych miejscach cząsteczek polisacharydów skrobi), 2,1' (w inulinie) i in.

Dla badań nad wyższymi poliozami szczególne znaczenie mają metody oznaczania przeciętnego ciężaru cząsteczkowego i oznaczania grup końcowych (patrz niżej). Dane uzyskiwane przez takie oznaczenia spełniają ważną rolę wskaźników charakteryzujących dany polisacharyd. Znając ciężar cząsteczkowy można obliczyć stopień polimeryzacji danej poliozy, tzn. liczbę reszt cząsteczek monosacharydów znajdujących się w cząsteczce wyższej poliozy.

Oznaczenia ciężaru cząsteczkowego dokonuje się metodami stosowanymi zwykle do polimerów wielkocząsteczkowych (str. 371 i nast.): przez pomiar ciśnienia osmotycznego, zastosowanie ultrawirówki, pomiar lepkości itd. W przypadku wyższych polioz stosowanie tych metod jest związane z wieloma trudnościami, wynikającymi z nietrwałości roztworów (wypadanie polioz w postaci osadu, asocjacja cząsteczek). Z tego względu, w celu uzyskania pewniejszych danych, w wielu przypadkach polarne grupy cząsteczek polimerów wielkocząsteczkowych uprzednio „zabezpiecza się”, przeprowadzając poliozy w pochodne alkilowe (metylowe) lub acylowe (acetylowe), co zapobiega asocjacji. Poza tym oznaczenia wykonuje się w rozpuszczalnikach niewodnych (chloroform, dwuchloroetan itp.).

W ostatnich latach do oznaczania ciężaru cząsteczkowego wyższych polioz, takich jak np. skrobia, z powodzeniem stosuje się metodę chemiczną, polegającą na utlenianiu polioz kwasem dwunitrosalicylowym (str. 622).

Oznaczenie grup końcowych umożliwia uzyskanie tak ważnych danych charakterystycznych polisacharydów, jak „stopień rozgałęzienia” i „średnia jednostka łańcucha”.

Stopniem rozgałęzienia polisacharydu nazywa się stosunek liczby punktów rozgałęzień n w cząsteczce poliozy do całkowitej liczby reszt monosacharydu a

$$\text{stopień rozgałęzienia} = \frac{n}{a}.$$

Średnią jednostką łańcucha nazywa się stosunek całkowitej liczby reszt monosacharydu a w cząsteczce do liczby grup końcowych m :

$$\text{średnia jednostka łańcucha} = \frac{a}{m}.$$

Jeżeli łańcuch rozdziela się kolejno na dwie gałęzie, każda z gałęzi — znów na dwie gałązki itd. (rozgałęzienie dychotomiczne), to liczba grup końcowych m jest zawsze większa o jedność od liczby punktów rozgałęzienia n , czyli $m = n + 1$. Dla polisacharydów o silnie rozgałęzionej budowie, gdy liczba grup końcowych i liczba punktów rozgałęzień są znacznie większe od jedności, wielkości te m i n praktycznie są sobie równe. Wówczas stopień rozgałęzienia i średnia jednostka łańcucha stają się wielkościami odwrotnymi względem siebie:

$$\text{stopień rozgałęzienia} = \frac{1}{\text{średnia jednostka łańcucha}}.$$

Oznaczanie grup końcowych jest możliwe dzięki różnicom w budowie reszt monosacharydów znajdujących się na końcach łańcucha w stosunku do reszt będących pośrednimi ogniwami łańcucha. Reszty monosacharydów stanowiące końce łańcucha mają o jedną wolną grupę wodorotlenową więcej niż pozostałe reszty cukrów prostych. Te wolne grupy wodorotlenowe mogą być grupami półacetalowymi (aldehydowy początek łańcucha) lub też alkoholowymi.

W celu oznaczenia liczby grup końcowych polisacharydu już od szeregu lat stosuje się metodę metylowania (str. 598 i 620). Po hydrolizie, w środowisku kwaśnym, wyczerpująco zmetylowanej poliozy rozdziela się mieszaninę zmetylowanych monosacharydów. Końcowe reszty monosacharydów, mające o jedną grupę wodorotlenową więcej niż pozostałe reszty, tworzą metylowane monosacharydy bogatsze o jedną grupę metoksyłową. Na przykład końcowe reszty glikozy polisacharydów takich, jak skrobia, glikogen i celuloza, utworzą czterometyloglikozę, gdy tymczasem glikozy będące wewnątrz łańcucha dadzą trójmetyloglikozę. W ten sposób, przez oznaczenie zawartości czterometyloglikozy w mieszaninie zmetylowanych monosacharydów, powstałej przez hydrolizę, można określić liczbę grup końcowych, a stąd i średnią jednostkę łańcucha. Tak np. jeżeli przez hydrolizę zmetylowanej poliozy zawierającej 200 reszt glikozy (co można obliczyć z danych ciężaru cząsteczkowego) otrzymano 10% czterometyloglikozy, to wynika z tego, że 10% reszt glikozy istniało w cząsteczce w postaci grup końcowych. Średnia jednostka łańcucha takiej poliozy zawiera 10 reszt glikozy, a cała cząsteczka składa się z 20 tego rodzaju średnich łańcuchów.

W ostatnich latach do oznaczania średniej jednostki łańcucha polisacharydów o znanym typie budowy stosuje się z powodzeniem metodę utlenienia kwasem nadjodowym (str. 625).

W badaniach budowy wyższych polioz wykorzystuje się również i rozszczepianie enzymatyczne.

Podział wyższych polioz. W zależności od budowy wyższe poliozy dzieli się na następujące grupy.

1. *Homopolisacharydy*, składające się z reszt jednego dowolnego monosacharydu:

- a) z reszt glikozy — skrobia, glikogen, celuloza, lichenina i in.;
- b) z reszt fruktozy — inulina i in.;
- c) z reszt mannozy, galaktozy, ksylozy, l-arabinozy — mannany, galaktany, ksylany, arabany;
- d) z reszt kwasu galakturonowego — substancje pektynowe;
- e) z reszt glikozaminy — chityna owadów i grzybów.

2. *Heteropolisacharydy*, składające się z reszt rozmaitych monosacharydów i ich pochodnych:

- a) hemicelulozy;
- b) gumy i śluzy roślinne;
- c) mukopolisacharydy (wolne i związane z białkami, np. w glikoproteinach).

Według funkcji biologicznej wyższe poliozy dzieli się na następujące grupy.

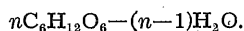
1. *Polisacharydy strukturalne*, spełniające rolę podpory w organizmach roślin i zwierząt: celuloza i substancje pektynowe roślin, chityna owadów i grzybów.

2. *Polisacharydy rezerwowe*, stanowiące źródła energii żywych organizmów: skrobia, glikogen, inulina, lichenina.

3. *Polisacharydy o nieznannej funkcji*: śluzy roślinne, gumy, polisacharydy bakterii i grzybów.

Homopolisacharydy

Skrobia — polisacharyd o składzie $(C_6H_{10}O_5)_n$ — stale spotykany w roślinach. Podany wzór skrobi otrzymuje się, tak jak wzory oligosacharydów, przez odjęcie $(n - 1)$ cząsteczek wody od n cząsteczek glikozy



Gdy n jest liczbą dużą, wzór ten staje się praktycznie równy wzorowi $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Skrobia nie jest substancją jednorodną, lecz mieszaniną polisacharydów różniących się nie tylko stopniem polimeryzacji, ale i typem budowy.

Badania nad chemicznymi przekształceniami skrobi zostały zaczęte w 1814 r. w Rosji przez Kirchhoffa, który po raz pierwszy dokonał hydrolizy skrobi zarówno przez działanie kwasów, jak i enzymów oraz pierwszy wydzielił glikozę z produktów hydrolizy.

Skrobia jest jednym z najważniejszych produktów fotosyntezy, tworzącym się w zielonych częściach roślin w postaci tzw. ziarn pierwotnych. Skrobia po rozszczepieniu na monosacharydy lub ich estry fosforowe zostaje przeniesiona z zielonej części rośliny do innych części, np. do bulw

ziemniaka lub ziarn zbóż. Ziarna skrobi z rozmaitych roślin mają odmienną wielkość, kształt i budowę, tak że z wyglądu ziarn skrobi można określić jej pochodzenie.

Najwięcej skrobi zawierają ziarna ryżu (62—82%), kukurydzy (65—72%), pszenicy (57—75%) i bulwy kartofli (12—24%), skąd też zwykle jest otrzymywana na skalę przemysłową.

Zastosowanie skrobi jest bardzo różnorodne. Jest ona podstawową postacią węglowodanów pożywienia (chleba, kartofli, kasz); przerabiana jest w wielkich ilościach przez przemysł spożywczy. Przez hydrolizę skrobi za pomocą rozcieńczonych kwasów przekształca się ją w dekstryny, syrop kartoflany i glikozę. W przemyśle włókienniczym stosuje się je do otrzymywania klejonki, apretury i jako zagęszczacz do farb. Skrobię stosuje się również w przemyśle zapalczanym, papierniczym, poligraficznym, w kosmetyce, introligatorstwie oraz w lecznictwie.

Najprostsze jest otrzymywanie skrobi z ziemniaków. W tym celu bulwy ziemniaków rozciera się i zmieloną masę przemycia wodą. Podczas odstawiania się cieczy powstałej przy przemycaniu ziarna skrobi osiadają na dnie naczynia.

Zebrany osad przemycia się wielokrotnie i suszy.

Otrzymywana w ten sposób „sucha“ skrobia zawiera zawsze 10—20% wody; większą część suchej masy tak otrzymanej skrobi (97,3—98,9%) stanowią polisacharydy skrobi, reszta to domieszki: białka (0,28—1,5%), celuloza (0,2—0,69%), substancje tworzące popiół (0,30—0,62%), w tym kwas fosforowy i krzemowy. W skrobi otrzymanej ze zbóż znaleziono małe ilości wyższych kwasów tłuszczowych oraz kwas 2-glicerynofosforowy.

Właściwości. Skrobia ma wygląd białego bezpostaciowego proszku, przypominającego mąkę pszenną („mąka kartoflana”).

Skrobia wysuszona w 100—110° jest bardzo higroskopijna. Pod działaniem wody (w określonych granicach temperatur odmiennych dla różnych gatunków skrobi) następuje tzw. „zaklejanie“ się skrobi, objawiające się na zewnątrz silnym pęcznieniem ziaren, pękaniem ich i tworzeniem mniej lub więcej jednorodnego roztworu — kleju skrobiowego.

Roztwory skrobi skręcają płaszczyznę polaryzacji w prawo: $[\alpha]_D = +201,5—205^\circ$.

Znana jest szeroko bardzo czuła reakcja barwna skrobi z jodem (str. 627 i nast.). Jest rzeczą charakterystyczną, że powstające silne zabarwienie granatowe skrobi z jodem ginie podczas gotowania roztworu i zjawia się znów w miarę stygnięcia.

W zwykłych warunkach w stosunku do wielu odczynników skrobia nie objawia zdolności redukcyjnych: nie redukuje ona ani wodorotlenku miedziowego, ani płynu Fehlinga. Czulsze odczynniki utleniające pozwalają wykryć w skrobi znikomą zawartość wolnych grup aldehydowych — jedną na setki reszt glikozy. Posługując się tymi odczynnikami, ostatnio zaczęto określać ciężary cząsteczkowe polisacharydów skrobi (str. 622).

Metodami metylowania i acetylowania można wykryć w skrobi przeciętnie trzy wolne grupy wodorotlenowe na każdą resztę glikozy; tak np. można otrzymać „trójmetyloskrobię“ i „trójacetyloskrobię“.

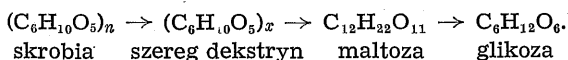
Podczas szybkiego ogrzewania zwykłej skrobi, zawierającej 10—20% wody, następuje rozpad olbrzymiej cząsteczki skrobi na cząsteczki mniejsze — polisacharydy o takim samym składzie, jak skrobia $(C_6H_{10}O_5)_x$, zwane *dekstrynami*. „Dekstrynowanie“ przebiega jeszcze szybciej w obecności kwasów.

W miarę zmniejszania się wielkości cząsteczki dekstryny dają z jodem zabarwienie granatowofioletowe, czerwonofioletowe, czerwone, pomarańczowe i żółte. Cały ten szereg dekstryn daje się łatwo otrzymać za pomocą enzymatycznego rozszczepienia skrobi pod wpływem enzymu śliny — *ptyaliny* — działając nim na skrobię w ciągu różnych okresów czasu.

Słabo zdekstrynowana skrobia, wciąż jeszcze dająca z jodem zabarwienie granatowe, lecz łatwiej rozpuszczalna w wodzie niż skrobia zwykła, nazywana jest *skrobią rozpuszczalną*.

Zarówno podczas enzymatycznego, jak i dostatecznie długo trwającego rozszczepienia za pomocą kwasów hydroliza skrobi nie kończy się zwykle na powstaniu dekstryn, chociaż istnieją enzymy rozszczepiające skrobię tylko do stadium tzw. *dekstryn granicznych*. Enzymy soków trawiennych w temp. około 40° hydrolizują zwykle skrobię do końca, tzn. do glikozy. Kwasy mineralne przy dłuższym gotowaniu działają tak samo.

Schemat stopniowej hydrolizy skrobi, zarówno za pomocą kwasów, jak i enzymów (karbohydraz), jest następujący:

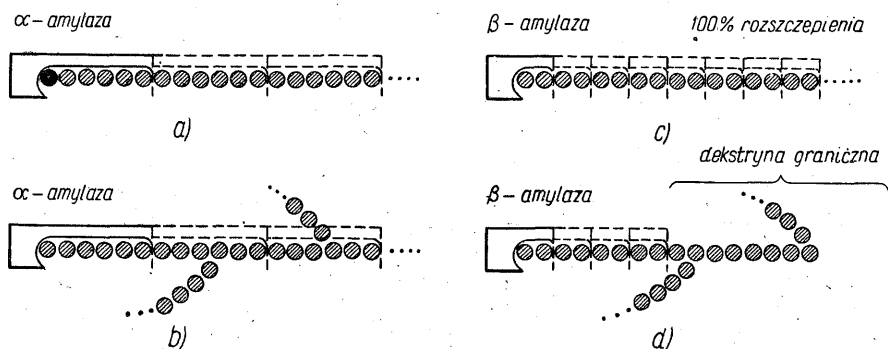


Karbohydrazy rozszczepiające cząsteczki wyższych polioz typu skrobi nazywają się ogólnie *amylazami* (z łac. *amylum* — skrobia). Istnieją dwa rodzaje amylaz: oznacza się je literami α i β . W organizmach zwierzęcych istnieją tylko α -amylazy, w roślinach — zarówno α -, jak i β -amylazy.

α -Amylazy rozszczepiają przeważnie co piąte lub co szóste wiązanie α -glikozydowe łańcucha poliozy, przy czym miejsca rozgałęzienia łańcucha nie stanowią przeszkód w ich działaniu (rys. 41). Pod wpływem α -amylazy cząsteczka poliozy ulega najpierw bardzo szybkiemu rozszczepieniu na stosunkowo wielkocząsteczkowe dekstryny, które następnie są przez amylazę hydrolizowane na maltozę i glikozę. Małe ilości maltozy tworzą się obok dekstryn już w pierwszych stadiach rozpadu.

β -Amylazy rozszczepiają co drugie wiązanie α -glikozydowe poczynawszy od końca łańcucha i oddzielają po dwie reszty glikozy w postaci cząsteczek maltozy*, przy czym miejsca rozgałęzień łańcuchów glikozowych stanowią przeszkodę w ich działaniu (w pobliżu miejsca rozgałęzienia działanie rozszczepiające ustaje). Tak więc,

* Nazwa β -amylazy powstała dlatego, że pod jej wpływem odszczepia się maltoza w postaci β . Mechanizm tego zjawiska nie jest dotychczas wyjaśniony.

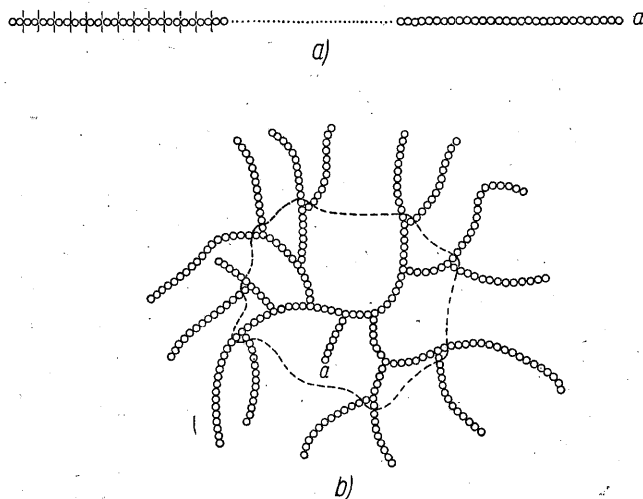


Rys. 41. Schemat rozszczepienia wyższych polioz przez α -amylazę i β -amylazę:
a i b — działanie α -amylazy na prosty i rozgałęziony łańcuch poliozy, c i d — działanie β -amylazy na prosty i rozgałęziony łańcuch poliozy

jeżeli łańcuch poliozy jest rozgałęziony, to podczas działania β -amylazy powstają „dekstryny graniczne”.

Powstająca podczas α - i β -amylolizy maltoza ulega dalszemu rozszczepieniu pod wpływem enzymu — *maltazy*.

Frakcje skrobi. Polisacharydy skrobi można rozdzielić mniej lub więcej dokładnie na dwie frakcje — *amylazę* i *amyllopektynę* — różniące się budową wchodzących w ich skład polisacharydów. Polisacharydy amylozy mają prosty lub bardzo mało rozgałęziony łańcuch reszt glikozy (rys. 42a); cząsteczki amyllopektyny stanowią wielokrotnie rozgałęzione łańcuchy reszt glikozy (rys. 42b).



Rys. 42. Schematy budowy amylozy (a) i amyllopektyny (b):

α — reszta glikozy z wolną grupą wodorotlenową, półacetalową (aldehydowy początek łańcucha). Linia kropkowana obejmuje „dekstrynę graniczną”, tworzącą się podczas enzymatycznej hydrolizy pod wpływem β -amylazy

Z początku przyjmowano, że amyloza skupiona jest w środkowych częściach ziarn skrobi, gdy tymczasem amylopektyna stanowi ich otoczkę. Pogląd taki okazał się niesłuszny. Obecnie większość badaczy uważa, że amyloza i amylopektyna ułożone są równomiernie w wewnętrznych i zewnętrznych częściach ziarn skrobi.

Zawartość frakcji amylozy i amylopektyny w skrobi wyodrębnionej z rozmaitych roślin jest różna, a mianowicie: 15—25% amylozy i 75—85% amylopektyny.

Rozdzielanie skrobi na frakcje połączone jest z wielkimi trudnościami, gdyż trudno dobrać takie czynniki, które rozdzielałyby kompleks amylozy i amylopektyny bez naruszenia wiązań między resztami glikozy.

Obecnie stosuje się trzy rodzaje metod frakcjonowania skrobi:

- 1) wyciąganie amylozy za pomocą gorącej wody;
- 2) selektywna adsorpcja amylozy lub amylopektyny;
- 3) selektywne strącanie, np. za pomocą pewnych alkoholi (butylowego, amylowego), tymolu itd.

W ostatnich latach frakcje amylozy i amylopektyny rozdzielono dalej na szereg podfrakcji (subfrakcjonowanie), różniących się, np. w przypadku amylozy, średnim ciężarem cząsteczkowym i długością łańcucha.

Podstawową metodą wyjaśnienia budowy frakcji skrobi była metoda metylowania; ponadto uzyskano cenne dane przez badanie rozszczepiania za pomocą enzymów.

O ile metylowanie monosacharydów i oligosacharydów przebiega bardzo łatwo, o tyle metylowanie wyższych polioz stanowi zadanie bardzo trudne. Tak np. wyczerpujące metylowanie polisacharydów skrobi wymaga 24-krotnego traktowania siarczanem metylu. Jeżeli polisacharydy skrobi uprzednio zostały zacetylowane, wystarczy ośmio-, a nawet sześciokrotne metylowanie (podczas metylowania grupy acetylowe odszczepiają się).

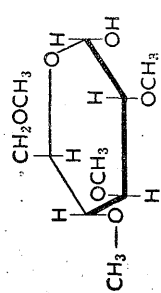
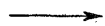
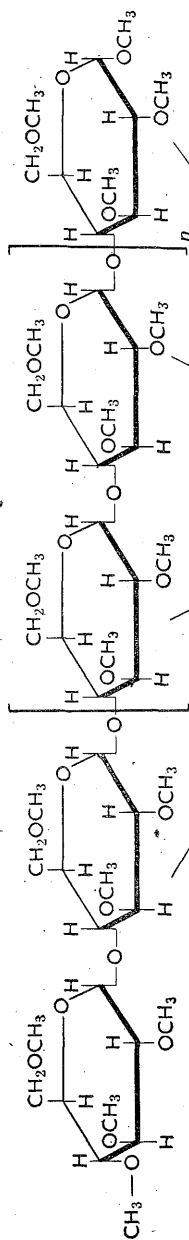
Amyloza. Podczas frakcjonowania skrobi metodą selektywnego strącania można otrzymać krystaliczną amylozę. Obecność krystalicznej amylozy powoduje właśnie wykrywaną promieniami Rentgena postać krystaliczną pewnych próbek skrobi.

Amyloza daje z jodem zabarwienie czysto granatowe. Pod wpływem enzymu — β -amylazy — ulega całkowitemu rozszczepieniu na maltozę. Zawartość fosforu (który w postaci reszt kwasu fosforowego związany jest w skrobi z niektórymi resztami glikozy) w amylozie jest bardzo mała i nie przekracza 0,03%. Roztwory amylozy są bardzo nietrwałe i amyloza wypada z nich w postaci nierozpuszczalnego osadu. Zjawisko to nazywa się *retrogradacją*.

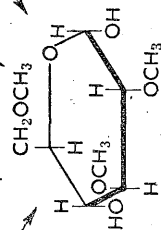
Podczas hydrolizy trójmetyloamylozy (produktu wyczerpującego metylowania amylozy) za pomocą kwasów otrzymuje się około 99% 2,3,6-trójmetyloglikopiranozy i około 0,4% 2,3,4,6-czterometyloglikopiranozy. Hydroliza metylowanej amylozy za pomocą kwasów przebiega według schematu podanego na str. 621.

Powstawanie, jako produktu hydrolizy, prawie wyłącznie 2,3,6-trójmetyloglikopiranozy z wolnymi grupami wodorotlenowymi przy atomach węgla 1 i 4 świadczy

Schemat hydrolizy zmetylowanej amylozy, w środowisku kwaśnym

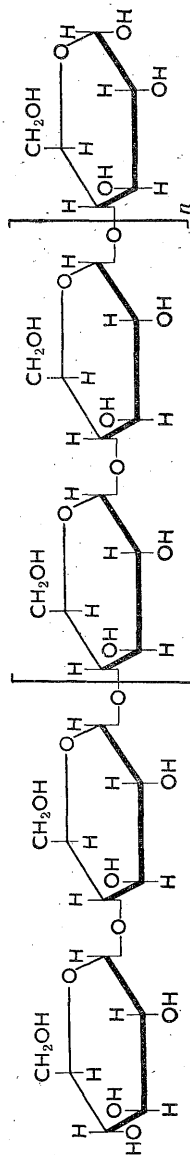


2,3,4,6-czterometyloglikoza



2,3,6-trójmetyloglikoza

Budowa amylozy

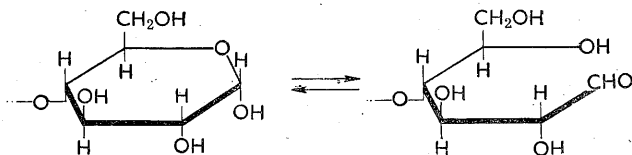


o tym, że w cząsteczce amylozy reszty glikopiranozowe związane są ze sobą wiązaniami glikozydowymi 1,4'. Wiązania te są α -glikozydowe, o czym świadczy przede wszystkim tworzenie się maltozy (disacharydu z wiązaniem α -glikozydowym) jako produktu enzymatycznej lub kwaśnej hydrolizy amylozy. Zawartość znikomej ilości 2,3,4,6-czterometyloglikopiranozy w produktach hydrolizy zmetylowanej amylozy oraz brak dwumetyloglikopiranozy, która powinna by powstać z ogniów w miejscach rozgałęzienia łańcucha, wskazuje na to, że amyloza jest długim, nierozgałęzionym łańcuchem.

Z zawartości 2,3,4,6-czterometyloglikopiranozy (0,4%) w produktach hydrolizy można obliczyć liczbę reszt glikozy w łańcuchu amylozy: wynosi ona 250 ($0,4 : 100 = 1 : 250$, Haworth).

Obliczona z danych uzyskanych przez oznaczanie ciężaru cząsteczkowego amylozy liczba reszt glikozy w jej cząsteczce może być o wiele większa. Ciężar cząsteczkowy amyloz, oznaczony różnymi metodami, wynosi 32 000—160 000 (i nawet więcej), co odpowiada obecności w cząsteczce amylozy 100—980 reszt glikozy.

Podana na str. 621 budowa amylozy dobrze tłumaczy właściwą jej bardzo małą zdolność redukcyjną. W ostatnich latach (1949—1950) zaczęto wykorzystywać własności redukcyjne amylozy (oraz amylopektyny) do oznaczania jej ciężaru cząsteczkowego (metoda chemiczna). Każda cząsteczka amylozy zawiera tylko jedną wolną półacetalową grupę wodorotlenową, która może przechodzić w zdolną do utlenienia grupę aldehydową



Jeżeli oznaczy się zdolność redukcyjną polisacharydu przed hydrolizą, a następnie po zhydrolizowaniu — ilość powstałej glikozy, to można obliczyć stopień polimeryzacji, a zatem i ciężar cząsteczkowy. W celu oznaczenia bardzo małej zdolności redukcyjnej polisacharydu utlenia się go kwasem dwunitrosalicylowym, którego barwa w czasie redukcji na kwas nitroaminosalicylowy zmienia się z żółtej na brązową. Zmianę barwy oznacza się fotometrycznie.

Ostatnio wykazano, że w pewnych frakcjach amylozy znajdują się nie tylko linowo zbudowane polisacharydy, lecz również polisacharydy w bardzo małym stopniu rozgałęzione.

Amylopektyna daje z jodem zabarwienie fioletowe. Pod działaniem β -amylazy rozszczepia się w 50—60%, przy czym obok maltozy powstają zawsze dekstryny graniczne, zwane β -dekstrynami. Zawartość fosforu w amylopektynie jest znacznie większa niż w amylozie (0,20—0,22%).

Amylopektyna silnie pęcznieje pod wpływem wody. Podczas przygotowywania kleju z naturalnej skrobi amylopektyna zapobiega retrogradacji amylozy.

Ciężar cząsteczkowy amylopektyny wynosi 100 000—1 000 000, co odpowiada stopniowi polimeryzacji 600—6000. Budowa jej przedstawiona jest na rysunku 42b (str. 619).

Podczas hydrolizy trójmetryloamylopektyny powstaje obok 2,3,6-trójmetryloglikopiranozy mała ilość 2,3,4,6-czterometryloglikopiranozy i 2,3-dwumetryloglikopiranozy. Zawartość około 4% czterometryloglikozy w produktach hydrolizy świadczy o tym, że około 4% reszt glikozy w cząsteczce amylopektyny stanowi ogniwa końcowe, tzn. że średnia jednostka łańcucha amylopektyny wynosi 25 reszt glikozy. Wielki ciężar cząsteczkowy amylopektyny nie pozwala jednak przypuszczać, że cząsteczka jej składa się tylko z 25 reszt glikozy. Słusznie uczyniono założenie, że cząsteczka amylopektyny ma budowę rozgałęzioną. Potwierdza to także obecność 2,3-dwumetryloglikozy w produktach hydrolizy metylowanej amylopektyny. Dwumetryloglikoza ma trzy wolne grupy wodorotlenowe i powstaje z reszt glikozy stanowiących miejsca rozgałęzień łańcucha polisacharydu.

Tworzenie się 2,3,6-trójmetryloglikozy, 2,3-dwumetryloglikozy (z rozgałęzień) i 2,3,4,6-czterometryloglikozy (z grup końcowych) podczas hydrolizy zmetylowanej amylopektyny widoczne jest ze schematu podanego na str. 624.

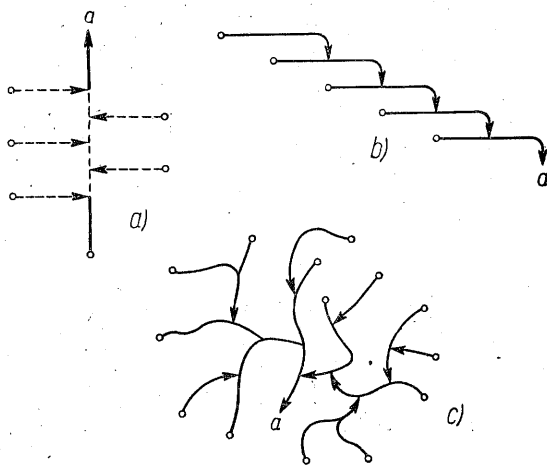
Jednakowa mniej więcej zawartość 2,3-dwumetryloglikozy i 2,3,4,6-czterometryloglikozy (Freudenberg) świadczy o silnym dychotomicznym rozgałęzieniu polisacharydowych łańcuchów amylopektyny (str. 615).

Wiązania glikozydowe w cząsteczce amylopektyny są α -glikozydowe, o czym świadczy przede wszystkim tworzenie się podczas hydrolizy — zarówno enzymatycznej, jak i pod wpływem kwasów, znacznych ilości maltozy (disacharydu o wiązaniu α -glikozydowym).

Zastosowanie, obok metody metylowania, metod enzymatycznego rozszczepienia w sposób istotny rozszerzyło pogląd na budowę amylopektyny. Przez badanie dekstryn granicznych, otrzymywanych podczas enzymatycznego rozszczepienia amylopektyny za pomocą β -amylazy, udało się wykazać, że łańcuchy boczne amylopektyny (od reszt końcowych do pierwszych miejsc rozgałęzienia) są dłuższe niż części łańcuchów pomiędzy miejscami rozgałęzienia w centralnych częściach cząsteczki (K. Meyer).

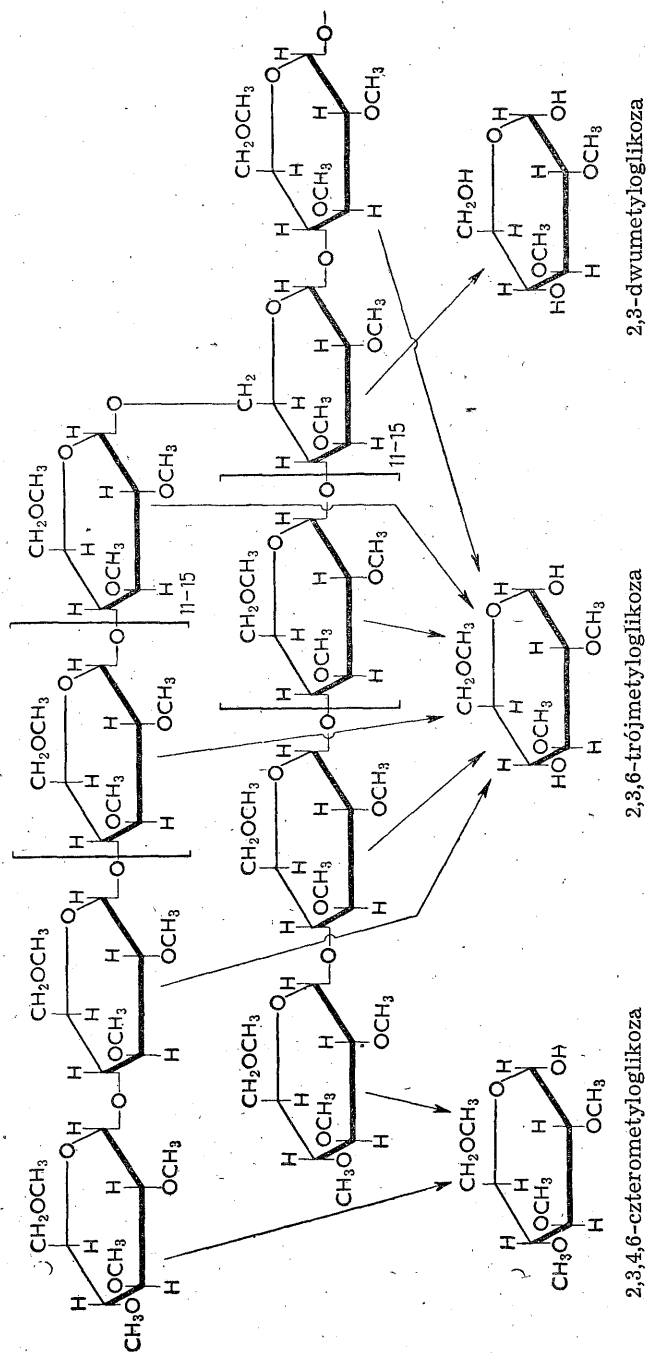
Podany na rys. 42b (str. 619) schemat budowy amylopektyny nie od razu został przyjęty. Brano pod uwagę również schemat Staudingera, zwany „grzebienio- wym”. Według niego podstawą cząsteczki amylopektyny (i glikogenu, str. 625) jest stosunkowo krótki łańcuch główny, z którym za pomocą wiązań 1,6', 1,3' i 1,2' łączy się szereg łańcuchów bocznych (rys. 43a).

Aż do ostatnich lat rozpatrywany jest także schemat laminarny Hawortha (rys. 43b), według którego amylopektyna nie ma części rdzeniowej, lecz szereg łańcuchów reszt glikozowych połączonych α -wiązaniami 1,4' łączy się w niej jeden z drugim w ten sposób, że „aldehydowy” koniec każdego takiego łańcucha wiąże się wiązaniem α -1,6' z którąś pośrednią resztą glikozy następnego łańcucha.



Rys. 43. Schematy budowy amylopektyny według Staudingera (a), Hawortha (b) i K. Meyera: a — reszta glikozy z wolną półacetalową grupą wodorotlenową (aldehydowy początek łańcucha)

Schemat hydrolizy zmetylowanej amylopektyny, w środowisku kwaśnym

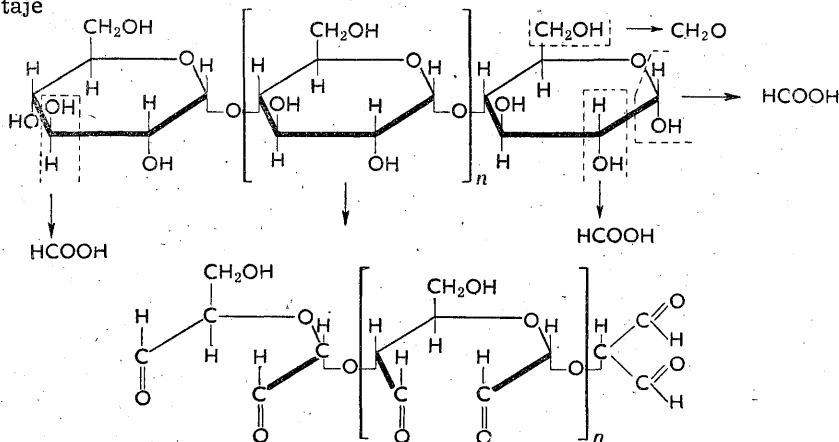


Najbardziej uzasadniony obecnie jest schemat Meyera (rys. 43c).

Tak więc amylopektyna jest polisacharydem o budowie rozgałęzionej, składającym się z 600—6000 reszt glikozy.

Zastosowanie metody utlenienia kwasem nadjodowym do badania budowy wyższych polioz

Utlenianie kwasem nadjodowym, stosowane z powodzeniem do badania budowy monosacharydów (str. 555) i oligosacharydów (str. 605), było stosowane również do oznaczania grup końcowych w wyższych poliozach. Podczas utleniania amylozy kwasem nadjodowym z końcowej nieredukującej reszty glikozy tworzy się 1 mol kwasu mrówkowego, a z końcowej redukującej reszty glikozy — 2 mole kwasu mrówkowego. Podczas utleniania pośrednich ogniw łańcucha następuje przerwanie wiązań między atomem węgla 2 i 3 każdej reszty glikozy, lecz kwas mrówkowy nie powstaje



Tak więc oznaczanie liczby grup końcowych sprowadza się do oznaczenia ilości powstałego kwasu mrówkowego: jedna trzecia liczby wszystkich cząsteczek kwasu mrówkowego, powstałych przez utlenienie kwasem nadjodowym, równa jest liczbie grup końcowych w użytej odważce substancji.

Podczas utleniania amylopektyny kwasem nadjodowym z każdej redukującej reszty glikozy tworzą się również 2 mole kwasu mrówkowego, a z każdej nieredukującej grupy końcowej — 1 mol kwasu mrówkowego; pośrednie reszty glikozy nie tworzą kwasu mrówkowego. W tym przypadku przy obliczaniu zawartości grup końcowych pomija się tę ilość kwasu mrówkowego, która tworzy się z jedynej w cząsteczce redukującej grupy końcowej i przyjmuje, że praktycznie cała ilość kwasu mrówkowego utworzyła się z licznych nieredukujących grup końcowych. Pod takim warunkiem każda cząsteczka kwasu mrówkowego odpowiada jednej grupie końcowej.

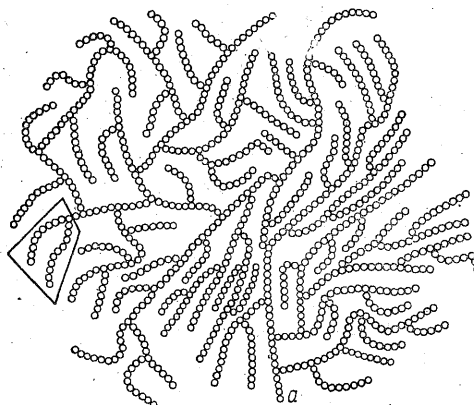
Metoda utleniania kwasem nadjodowym w celu oznaczenia grup końcowych nie ustępuje w dokładności metodzie metylowania, a jest jednocześnie znacznie prostsza w wykonaniu.

Glikogen ($C_6H_{10}O_5$)_n (skrobia zwierzęca) jest polisacharydem występującym w organizmach zwierzęcych. Wszystkim procesom życiowym towarzyszy glikoza, biologiczne rozszczepienie glikogenu, prowadząca do powstania kwasu mlekowego; dla organizmów zwierzęcych glikogen

jest jednym z ważniejszych źródeł energii. Glikogen występuje we wszystkich komórkach organizmu zwierzęcego. Najbogatsze węń są: wątroba (u odkarmionych zwierząt 10—20% glikogenu) i mięśnie poprzecznie prążkowane (do 4%). Występuje on również w pewnych niższych roślinach, np. w drożdżach i grzybach. Skrobia z pewnych wyższych roślin ma własności zbliżone do glikogenu.

Glikogen można wyodrębnić przez traktowanie tkanek zwierzęcych 5—10%-owym kwasem tróchlorooctowym na zimno i następne strącenie alkoholem wyciągniętego glikogenu.

Glikogen jest białym bezpostaciowym proszkiem, rozpuszczającym się w wodzie z utworzeniem roztworów opalizujących. Roztwory glikogenu dają z jodem zabarwienia w odcieniach od winnoczerwonego i czerwono-brunatnego do czerwonoioletowego (odróżnienie od skrobi). Zabarwienie z jodem znika podczas ogrzewania do wrzenia roztworu i powraca podczas stygnięcia. Glikogen jest optycznie czynny: skręcalność właściwa $[\alpha]_D = +196^\circ$. Ulega on łatwo hydrolizie pod wpływem kwasów i enzymów (amylaz), dając jako produkty pośrednie dekstryny i maltozę, a podczas całkowitej hydrolizy przechodzi w glikozę.



Rys. 44. Schemat budowy glikogenu:

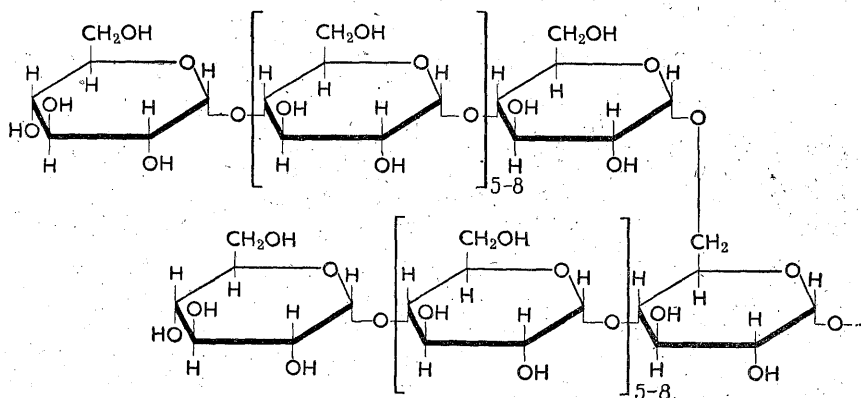
a — reszta glikozy z wolną pólacetalową grupą wodorotlenową (aldehydowy początek łańcucha). Czworokąt obejmuje część cząsteczki wyrażoną wzorem podanym na str. 627

CieŜar cząsteczkowy glikogenów wynosi 400 000—4 000 000 i więcej, co odpowiada obecności w cząsteczce 2400—24 000 reszt glikozy.

Budowa glikogenu, podobnie jak i budowa skrobi, została wyjaśniona głównie za pomocą metody metylowania wspólnie z badaniem rozszczepienia enzymatycznego.

Podczas hydrolizy za pomocą kwasów całkowicie zmetylowanego glikogenu otrzymano około 10% 2,3,4,6-czterometyloglikopiranozy, mniej więcej taką samą ilość 2,3-dwumetyloglikopiranozy i, podobnie jak w przypadku amylopektyny, przeważającą ilość 2,3,6-trójmetyloglikopiranozy. Powstawanie maltozy podczas hydrolizy, za pomocą enzymów lub w środowisku kwaśnym, wskazuje na obecność w glikogenie wiązań α -glikozydowych. Wszystkie te dane świadczą o tym, że glikogen jest zbudowany w taki sam sposób, jak amylopektyna (str. 622 i nast.). Stanowi on bardzo rozgałęziony łańcuch reszt glikozowych połączonych głównie wiązaniami α -1,4'; w punktach rozgałęzień występują wiązania α -1,6'. Jak wykazały badania β -dekstryn tworzących się podczas rozszczepiania glikogenu za pomocą β -amylazy, miejsca rozgałęzień w centralnych częściach cząsteczki dzielą zaledwie trzy lub cztery reszty glikozy; peryferyczne łańcuchy glikogenu składają się przeciętnie z 7—9 reszt glikozy.

Glikogen jest jeszcze bardziej rozgałęziony niż amylopektyna. Budowę cząsteczki glikogenu można wyrazić schematem podanym na rysunku 44, a budowę części cząsteczki objętą na schemacie czworokątem — za pomocą wzoru podanego niżej



β-Amylaza rozszczepia glikogen zwykle nie więcej niż w 40—50%.

Kształt cząsteczki glikogenu zbliża się do kulistego; średnica jej wynosi około 100 Å.

Reakcja polisacharydów (skrobi i glikogenu) z jodem

Istota tej reakcji, szeroko stosowanej w chemii (zwłaszcza analitycznej) i badanej od przeszło stu lat, w zasadzie została wyjaśniona dopiero w ostatnich latach.

Podczas reakcji polisacharydów z jodem zachodzą dwa zjawiska: 1) tworzenie się kompleksu, które jest podporządkowane stosunkom stechiometrycznym i 2) adsorpcja.

Zjawisko tworzenia się kompleksu z jodem szczególnie wyraźnie występuje w przypadku amylozy. Łańcuch amylozy owija w postaci spirali cząsteczki jodu, układające się wzdłuż osi spirali (rys. 45); przy tym na każdą cząsteczkę jodu przypada sześć reszt glikozy. Podany mechanizm tworzenia się kompleksu został potwierdzony za pomocą analizy rentgenograficznej oraz przez zaobserwowanie skoku potencjału w chwili, gdy (podczas stopniowego dodawania jodu do roztworu amylozy) kończy się reakcja powstawania kompleksu*.

Po zakończeniu reakcji tworzenia się kompleksu jeszcze niewielka ilość jodu może ulec związaniu wskutek adsorpcji.

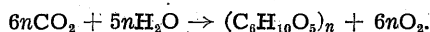
Podczas reakcji skrobi z jodem tworzenie się kompleksu następuje przede wszystkim z amylozą, gdyż dłuższe, nierozgałęzione łańcuchy poliglikozydowe wykazują większe powinowactwo do jodu.

* Na tym oparta jest nowa, potencjometryczna metoda oznaczania amylozy w skrobi.

W wyniku opisanej reakcji powstaje łańcuch prosty i pierwsze próby otrzymania wyższych polioz *in vitro* za pomocą jednego tylko enzymu — fosforylasy — doprowadzały do syntezy polisacharydów typu amylozy. W celu otrzymania struktur rozgałęzionych niezbędne są inne enzymy, zdolne, w przeciwieństwie do fosforylasy, do tworzenia wiązań α -1,6'. Enzymy takie znaleziono w organizmach zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych. Za pomocą tych enzymów dokonano obecnie syntezy *in vitro* tak amylozy i amylopektyny, jak i glikogenu.

Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n, zwana niekiedy błonnikiem, jest wielkocząsteczkowym polisacharydem, stanowiącym główną część składową błon komórkowych roślin. Celuloza nadaje tkancom roślinnym wytrzymałość mechaniczną oraz elastyczność i tworzy jakby szkielet rośliny.

W przyrodzie celuloza tworzy się w roślinach w wyniku złożonych reakcji biochemicznych, zaczynających się od fotosyntezy najprostszych węglowodanów. W ostatecznym wyniku przekształcenia te można wyrazić równaniem sumarycznym



Celuloza nigdy nie występuje w przyrodzie w stanie czystym. Włókna bawełny zawierają 92—95% celulozy, a w różnych rodzajach drewna zawartość celulozy waha się w granicach 40—60%.

Najważniejszymi towarzyszami celulozy są: lignina*, hemicelulozy (str. 640), pentozany (str. 574), substancje pektynowe (str. 637), smoły i tłuszcze.

Sposoby oddzielania celulozy od towarzyszących jej substancji opierają się na wielkiej odporności celulozy na działanie rozmaitych czynników chemicznych. Celulozę wydziela się zwykle przez traktowanie materiału roślinnego (surowa bawełna, miazga drzewna) roztworami wodorotlenków (metoda sodowa i siarczanowa) lub roztworem kwaśnego siarczynu wapniowego (metoda siarczynowa) pod ciśnieniem w temp. 120—160°. Substancje towarzyszące celulozie ulegają wówczas rozpuszczeniu.

Najczystsza celulozę otrzymuje się z lepszych gatunków bawełny za pomocą kolejnego działania rozpuszczalnikami organicznymi i 1%-owym roztworem wodorotlenku sodowego w łagodnych warunkach (w nieobecności tlenu powietrza). Zawartość celulozy w tak otrzymanym produkcie dosięga 99,85%.

Próby chemicznej syntezy celulozy, jak dotychczas, nie udały się; jednakże wyodrębniono ją z błon, wytworzonych biochemicznie *in vitro* przez bakterie *Acetobacter xylinum*, hodowane na wodnych roztworach glikozy, fruktozy i pewnych innych substancji cukrowych.

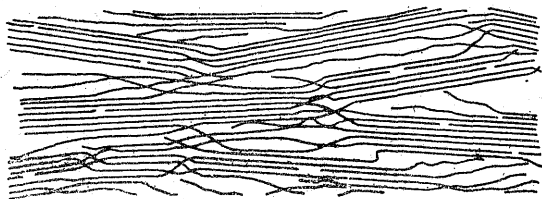
* Lignina jest substancją organiczną o charakterze aromatycznym, występującą w drewnie w znacznych ilościach. O budowie ligniny patrz t. II.

Właściwości fizyczne. Czysta celuloza jest substancją białą bez smaku i zapachu, mającą budowę włóknistą. Gęstość celulozy wynosi 1,51—1,52.

Pod działaniem roztworu jodu w mieszaninie wodnych roztworów ZnCl_2 i KJ na celulozę powstaje zabarwienie granatowe — charakterystyczna reakcja jakościowa na celulozę.

Z wyglądu zewnętrznego celuloza jest substancją bezpostaciową, jednakże podczas badań rentgenograficznych daje charakterystyczne rentgenogramy, wskazujące na znaczne uporządkowanie jej budowy.

Obecnie większość badaczy przyjmuje, że nitkowate makrocząsteczki celulozy układają się równolegle, a w niektórych miejscach mogą się przeplatać. W wyniku tego w materiałach składających się z celulozy powstają



Rys. 46. Częściowe uporządkowanie wielkocząsteczkowych łańcuchów celulozy

obszary krystaliczne, uporządkowane, i niekrystaliczne, nieuporządkowane (schematycznie pokazane na rysunku 46).

W ostatnich latach poświęcono dużo uwagi zbadaniu za pomocą licznych metod fizycznych i chemicznych ustosunkowania obszarów

zorientowanych i niezorientowanych. Istnieje szereg faktów świadczących o tym, że obszary nieuporządkowane, bezpostaciowe, mające większą energię swobodną, są bardziej zdolne do reakcji niż krystaliczne, co wyraża się w ich stosunkowo dużej higroskopijności, mniejszej gęstości, dużej łatwości pęcznienia i stosunkowo dużej szybkości hydrolizy, utlenienia, estryfikacji, i co ma duże znaczenie dla badania i praktycznego wykorzystania materiałów składających się z celulozy.

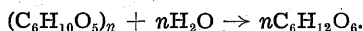
Celuloza nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, wodnych roztworach wodorotlenków metali alkalicznych ani w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Do liczby bardzo niewielu odczynników rozpuszczających celulozę zalicza się wodny roztwór wodorotlenku czteroamomiedziowego $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (tzw. odczynnik Schweitzera), wodne roztwory niektórych organicznych związków czwartorzędowych, na przykład $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}]\text{OH}$ i stężone kwasy mineralne — fosforowy, solny (41—42% HCl) i siarkowy (więcej niż 72% H_2SO_4). Rozpuszczenie celulozy jest zawsze poprzedzane przez silne pęcznienie. Roztwory celulozy, nawet bardzo rozcieńczone, mają dużą lepkość.

Celuloza rozpuszczona w kwasach mineralnych ulega stopniowemu rozszczepieniu (hydrolizie) i nie można jej wydzielić z roztworu w stanie chemicznie nie zmienionym. Z roztworu w odczynniku Schweitzera lub

w zasadach organicznych celuloza strąca się pod działaniem kwasów w stanie chemicznie nie zmienionym, nabywa jednak innej struktury, co przejawia się w zmianie charakteru rentgenogramu. Taka strącona celuloza, chemicznie identyczna z wyjściową celulozą naturalną i będąca jej odmianą fizyczną (podobnie do fizycznych odmian np. siarki), jest nazywana hydrocelulozą. Należy zauważyć, że hydrocelulozę można otrzymać nie tylko przez strącenie z roztworu celulozy naturalnej, lecz że tworzy się ona zawsze podczas wydzielania wolnej celulozy z niektórych jej pochodnych, np. alkaliceleulozy lub z estrów celulozy (patrz niżej).

B u d o w a. Wzór chemiczny celulozy, wyprowadzony na podstawie oznaczenia jej składu elementarnego i ciężaru cząsteczkowego, ma postać $(C_6H_{10}O_5)_n$, przy czym n (stopień lub współczynnik polimeryzacji) waha się w zależności od sposobu jej wyodrębniania od 100—200 do 6000—10 000*. Ciężar cząsteczkowy celulozy wyodrębnionej z materiałów roślinnych w szczególnie łagodnych warunkach sięga 10—20 milionów (S v e d b e r g, G o ł o w a), co odpowiada stopniowi polimeryzacji $n = 6000—12\,000$. Ciężar cząsteczkowy próbek celulozy technicznej wynosi 50 000—150 000 ($n = 300—1000$).

W czasie ogrzewania z kwasami mineralnymi celuloza ulega hydrolizie, tworząc z ilościową prawie wydajnością *d*-glikozę według równania



Podczas hydrolizy całkowicie zmetylowanej celulozy otrzymano jako produkt główny 2,3,6-trójmetyloglikopiranozę i bardzo małą ilość 2,3,4,6-czterometyloglikopiranozy, odpowiadającą obecności jednej grupy końcowej na 100—200 reszt glikozy. Dane te świadczą o tym, że cząsteczka celulozy jest długim, nierozgałęzionym łańcuchem, złożonym z reszt glikozy połączonych wiązaniami 1,4'. Obecność w cząsteczce 100—200 reszt glikozy odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu 20 000—40 000. Wielkości te są o wiele mniejsze od wyznaczonych metodami fizykochemicznymi, co, przypuszczalnie, można wytłumaczyć częściową depolimeryzacją badanych próbek w warunkach doświadczenia.

Niecałkowita hydroliza celulozy lub, jeszcze lepiej, acetoliza celulozy (rozszczerpienie za pomocą mieszaniny kwasu octowego i bezwodnika octowego w obecności kwasów mineralnych) prowadzi do powstania z dobrą

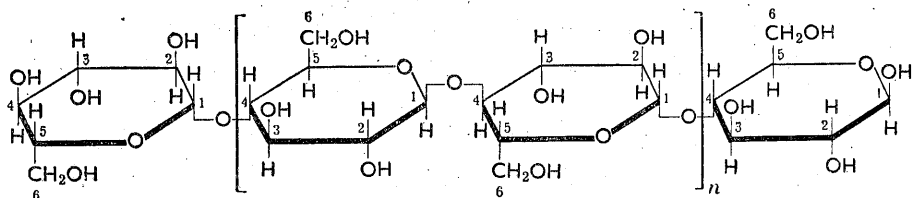
* Próbkę celulozy, jak i innych wyższych polioz, nigdy nie stanowią związków chemicznie indywidualnych, lecz są mieszaninami członów szeregu polimerohomologicznego o wzorze ogólnym $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, różniących się od siebie wielkością współczynnika n , tj. długością łańcucha polimerycznego. Wskutek tego za wartość ciężaru cząsteczkowego dla tej czy innej próbki celulozy należy uważać wartość średnią dla danej próbki, mogącą odbiegać od ciężarów cząsteczkowych poszczególnych makrocząstek.

wydajnością disacharydu — celobiozy — lub jej estru z kwasem octowym — ośmiooctanu celobiozy.

Otrzymywanie celobiozy jako produktu hydrolizy celulozy, zbudowanego według typu β -glikozydu (str. 608), jest jednym z istotnych dowodów, świadczących o połączeniu reszt glikozy w celulozie za pomocą wiązań β -glikozydowych.

Obok disacharydu celobiozy z produktów hydrolizy celulozy wyodrębniono trisacharyd *celotriozę*, tetrasacharyd *celotetraozę* i pentasacharyd *celopentaozę*, przy czym we wszystkich tych oligosacharydach reszty glikozy są połączone wiązaniami β -glikozydowymi.

Tak więc celuloza, podobnie jak amyloza (str. 619), jest długim łańcuchem złożonym z reszt glikozy połączonych wiązaniami 1,4', lecz — w przeciwieństwie do amylozy, mającej wiązania α -1,4'-glikozydowe — celuloza ma wiązania β -1,4'-glikozydowe i budowę jej można wyrazić następującym wzorem:



Własności chemiczne. Celuloza nie wykazuje prawie własności redukujących i nie daje innych reakcji grupy karbonylowej, charakterystycznych dla monosacharydów. Na przykład redukuje ona płyn Fehlinga setki razy słabiej niż glikoza, co spowodowane jest obecnością tylko jednej reszty glikozy z wolną półacetalową grupą wodorotlenową na setki reszt glikozy, nie mających wolnych półacetalowych hydroksylów.

Podobnie jak i glikoza celuloza ma własności alkoholu wielowodorotlenowego, gdyż każda reszta glikozy $C_6H_{10}O_5$ zawiera trzy alkoholowe grupy wodorotlenowe.

W związku z tym wzór celulozy często pisany jest w skróceniu w postaci $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ (ponieważ n ma dużą wartość, końcowe reszty glikozy, zawierające po 4 wolne grupy wodorotlenowe, praktycznie nie wpływają na jej własności i można ich nie uwzględniać).

Podczas ogrzewania celuloza rozkłada się nie topiąc się. W obecności tlenu wyraźny rozkład następuje już w temp. około 100° . Bez dostępu tlenu nadzwyczaj powolny rozkład zaczyna się, przypuszczalnie, dopiero w temp. około 140 — 150° i ulega nieznacznemu przyspieszeniu przez podwyższenie temp. do 250 — 260° . Jednakże powyżej 260° następuje

rozkład celulozy z wydzieleniem złożonej mieszaniny lotnych związków organicznych i wody.

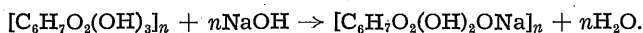
Wszystkie ważniejsze reakcje celulozy związane są albo z rozszczepieniem jej makrocząsteczki, pod działaniem czynników hydrolizujących lub utleniających, albo z otrzymaniem pochodnych celulozy jako alkoholu wielowodorotlenowego. W ostatnim przypadku szkielet makrocząsteczki (łańcuch polimeryczny) może być zachowany, a zmianom mogą ulegać tylko grupy funkcyjne (alkoholowe grupy wodorotlenowe).

Hydroliza celulozy następuje pod wpływem katalizatorów kwaśnych, które silnie przyspieszają hydrolizę wiązań acetalowych (glikozydowych), bardzo odpornych na działanie zasad. Reakcja ta ma duże znaczenie w przemyśle, gdyż jest podstawą otrzymywania alkoholu etylowego przez hydrolizę drewna, a następnie fermentację glikozy powstałej w czasie hydrolizy.

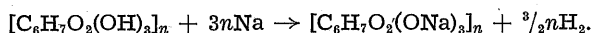
Pod działaniem środków utleniających (ozon, nadtlenek wodoru, kwas podchlorawy i jego sole, rozcieńczony kwas azotowy, nadmanganian itd.) otrzymuje się złożone mieszaniny produktów utlenienia, noszące zbiorową nazwę *oksy celuloz*.

Wytrzymałość mechaniczna materiałów zbudowanych z celulozy zmniejsza się wskutek utleniania. Charakterystyczne zmiany chemiczne polegają na zwiększeniu się zawartości grup karbonylowych, pojawieniu się grup karboksylowych i mniej lub bardziej posuniętym rozerwaniu łańcuchów polimerycznych. Procesy utleniania celulozy odgrywają w przemyśle dużą rolę, szczególnie podczas bielenia tkanin: zbyt silnie prowadzony proces bielenia może doprowadzić do zmniejszenia wytrzymałości, a nawet do zniszczenia tkaniny.

Głównymi reakcjami celulozy jako alkoholu wielowodorotlenowego są reakcje tworzenia alkoholanów i eterów celulozy. W odróżnieniu od niższych alkoholi celuloza traktowana stężonymi roztworami wodorotlenków metali alkalicznych („merceryzowana“) tworzy trwałe związki, którym większość badaczy (Szorygin i in.) przypisuje budowę alkoholanów

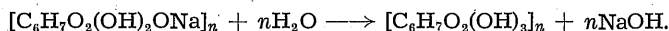


Alkoholany celulozy otrzymuje się również przez działanie roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku na celulozę (Szorygin, Makarowa-Zjemlanska)



W zależności od czasu trwania reakcji i ilości metalu alkalicznego podstawieniu przez metal mogą ulec wszystkie atomy wodoru alkoholowych grup wodorotlenowych celulozy albo tylko ich część.

Celuloza alkaliczna (czyli alkaliceluloza) rozpada się pod działaniem wody z powrotem na celulozę i wodorotlenek metalu alkalicznego



Jednakże zregenerowana celuloza ma budowę fizyczną hydrocelulozy.

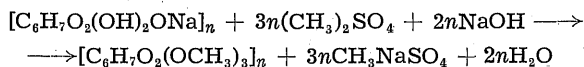
Merceryzacja tkanin bawełnianych jest szeroko stosowana w celu nadania im zdolności do lepszego barwienia się i ładniejszego wyglądu zewnętrznego. Alkaliceluloza ma również duże znaczenie w przemyśle jako produkt pośredni przy wyrobie włókna wiskozowego i eterów celulozy.

Celuloza, podobnie jak i każdy inny alkohol, tworzy etery i estry.

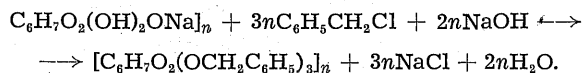
W zależności od warunków eteryfikacji (estryfikacji) ulega podstawieniu mniejsza lub większa liczba grup wodorotlenowych celulozy. Największy stopień eteryfikacji (estryfikacji) odpowiada trójeterowi (trójestrowi) celulozy.

Reakcje eteryfikacji (estryfikacji) celulozy przebiegają trudniej niż analogiczne reakcje z niższymi alkoholami. Tak np. niższe alkohole łatwo tworzą estry pod działaniem kwasów organicznych, gdy tymczasem otrzymanie odpowiedniego estru celulozy wymaga koniecznie użycia bezwodnika lub chlorku kwasowego, tj. czynnika acylującego bez porównania silniejszego. Przypuszczalnie można to wytłumaczyć tym, że reakcje chemiczne celulozy są heterogeniczne (przebiegają pomiędzy stałą celulozą i ciekłym odczynnikiem), tj. przebiegają w warunkach, w których współdziałanie związków reagujących jest bardzo utrudnione.

Ogólną metodą otrzymywania eterów celulozy jest działanie halogenków alkilów lub siarczanów alkilowych na alkalicelulozę w obecności nadmiaru roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego:

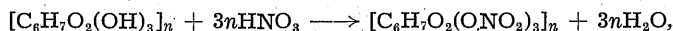


lub



Pośród eterów celulozy największe zastosowanie w przemyśle mają metylo-, etylo- i benzylocelulozy. Z estrów celulozy najważniejszymi są azotany, octany oraz ksantogenian celulozy.

Azotany celulozy, niesłusznie zwane nitrocelulozą lub nitroblonnikiem, otrzymuje się zwykle przez estryfikację celulozy za pomocą mieszaniny kwasu azotowego z kwasem siarkowym

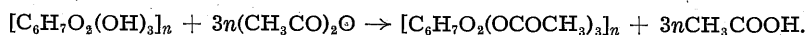


przy czym kwas siarkowy służy jako środek odciągający wodę.

W zależności od stopnia „znitrowania“ odróżnia się *piroksylinę*, czyli trójnitrocelulozę, w której zestryfikowane zostały prawie wszystkie grupy wodorotlenowe celulozy, oraz *koloksylinę*, w której jest jeszcze wolnych około 20—30% grup wodorotlenowych.

Ogólną własnością wszystkich nitroceluloz jest ich nadzwyczajna palność, co powoduje trudności przy ich otrzymywaniu, przeróbce i stosowaniu, lecz jednocześnie nadaje im wartość jako surowcom do wyrobu materiałów wybuchowych. Piroksylina ma szczególnie duże zastosowanie do wyrobu prochu bezdymnego i w tym celu żelatynuje się ją mieszaniną rozpuszczalników organicznych, w pewnych przypadkach z dodatkiem nitrogliceryny. Koloksylinę w postaci roztworów w mieszaninie alkoholu i eteru lub w estrach kwasu octowego stosuje się do wyrobu błony kinematograficznej i jako tzw. lakiery nitrocelulozowe. Nitroceluloza o jeszcze mniejszej ilości grup NO_2 tworzy z kamforą masę plastyczną, zwaną celuloidem, mającą duże zastosowanie do wyrobu różnych przedmiotów o szerokim zastosowaniu.

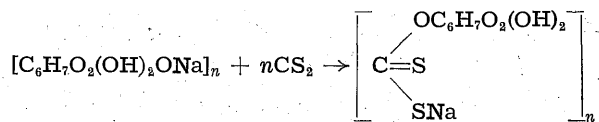
Octan celulozy — acetylocelulozę — otrzymuje się przez estryfikację celulozy bezwodnikiem octowym w obecności kwasu octowego i małej ilości kwasu siarkowego jako katalizatora



Acetyloceluloza jest cennym materiałem do wyrobu niepalnej błony kinematograficznej, mas plastycznych podobnych do celuloиду, a zwłaszcza do wyrobu jedwabiu octanowego.

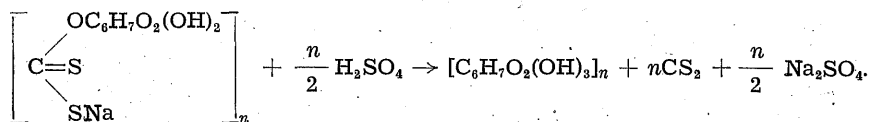
W celu otrzymania jedwabiu octanowego roztwór acetylocelulozy w acetonie przetłacza się przez dysze z bardzo małymi otworkami (filiery): aceton wyparowuje w strumieniu ciepłego powietrza, a strumyk roztworu przekształca się w bardzo cienką nić z acetylocelulozy — jedwab octanowy.

Ksantogeniany celulozy otrzymuje się przez działanie dwusiarczkiem węgla na alkalicelulozę



Ksantogenian celulozy jest solą sodową kwaśnego estru celulozy i kwasu dwutiowęglowego. Ksantogeniany celulozy rozpuszczają się w wodzie lub rozcieńczonych roztworach wodorotlenków metali alkalicznych tworząc tzw. roztwory wiskozy.

Pod wpływem kwasów ksantogeniany celulozy ulegają rozkładowi wydzielając celulozę (hydrocelulozę) i dwusiarczek węgla



Przez przetłaczanie roztworu wiskozy przez filiere do wodnego roztworu kwasu siarkowego (kąpiel rozkładająca) strumyki roztworu wiskozy przekształcają się we włókna hydrocelulozy, zwane włóknami wiskozowymi.

Metoda wiskozowa jest najbardziej rozpowszechnionym sposobem otrzymywania sztucznego jedwabiu.

Podobnie jak sztuczne włókna otrzymuje się również i celofan: roztwór wiskozy przetłacza się przez wąskie szczeliny do kąpeli rozkładającej.

Oprócz ważnych, z przemysłowego punktu widzenia, procesów chemicznej przeróbki celulozy, nie można pominąć zastosowania surowców celulozowych — w postaci włókien naturalnych (bawełna, len, konopie, juta i in.) — w przemyśle włókienniczym i papierniczym. Główną ilość papieru wyrabia się z celulozy otrzymywanej z drewna metodą siarczaniową lub siarczynową.

Inulina jest polisacharydem o składzie $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, spotykanym w roślinach z rodziny złożonych oraz w niektórych wodorostach; podczas hydrolizy daje *d*-fruktozę*. Kłącza georginii zawierają do 12%⁰, a kłącza cykori — do 10%⁰ inuliny.

Inulina krystalizuje w postaci dwójłomnych sferokryształów; o krystalicznej strukturze inuliny świadczą jej rentgenogramy.

Inulina jest bardzo higroskopijna, łatwo rozpuszczalna w gorącej wodzie, a dość trudno — w zimnej.

Roztwory inuliny skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w lewo: skręcalność właściwa $[\alpha]_D^{20} = -39^\circ$ (dla substancji bezwodnej).

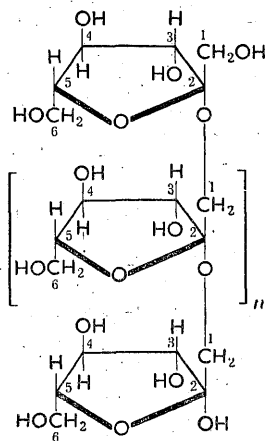
Inulina nie daje zabarwienia z jodem. Inulina ulega hydrolizie z taką samą prawie szybkością, jak cukier trzcinowy, co wskazuje na obecność w jej cząsteczce reszt fruktofuranozy.

Podczas hydrolizy całkowicie zmetylowanej inuliny tworzy się prawie wyłącznie 3,4,6-trójmetylofruktofuranoza i tylko 3,7%⁰ 1,3,4,6-czterometylofruktofuranozy.

* Według niektórych danych podczas hydrolizy inuliny tworzy się, oprócz fruktozy, 1,5—3%⁰ glikozy, zakłada się jednak, że glikoza nie stanowi składowej części cząsteczki inuliny, lecz tworzy z cząsteczkami inuliny kompleksy, ulegające hydrolizie z taką samą szybkością, jak inulina.

Dane te świadczą o tym, że inulina tworzy łańcuch z reszt fruktofuranozy, połączonych wiązaniami 1,2', przy czym liczba reszt fruktozy w cząsteczce wynosi 27—30. Liczbie tej odpowiada ciężar cząsteczkowy inuliny, oznaczony przez różnych autorów, w granicach 5000 — 6000.

Na podstawie tych faktów budowę inuliny można wyrazić następującym wzorem:



Lichenina — polisacharyd ($C_6H_{10}O_5$)_n — jest ważną częścią składową błon komórkowych porostów, zwłaszcza mchu islandzkiego. Podczas hydrolizy lichenina tworzy tylko *d*-glikozę. W cząsteczce licheniny większa część reszt glikozy jest połączona wiązaniami β-1,4', jednakże zawiera ona również wiązania β-1,3'. Lichenina rozpuszcza się w gorącej wodzie, co, przypuszczalnie, uwarunkowane jest stosunkowo małym ciężarem cząsteczkowym (10 000—37 000).

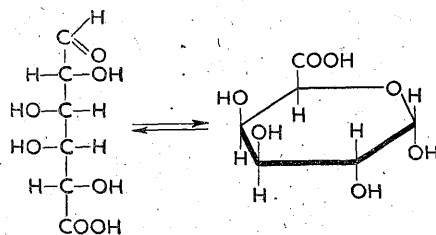
Substancje pektynowe występują w sokach roślinnych, owocach (jabłka, gruszki, cytryny itd.) i w mięsistych korzeniach (burak, marchew).

Substancje pektynowe wytrącają się z roztworów wodnych pod wpływem alkoholu; z cukrami (cukrem trzcinowym) i kwasami tworzą galarety.

Chociaż substancje pektynowe znane są od przeszło stu lat, podstawowe cechy ich budowy chemicznej zostały wyjaśnione dopiero w ostatnich latach. Badania substancji pektynowych były zahamowane trudnościami otrzymania ich w stanie czystym.

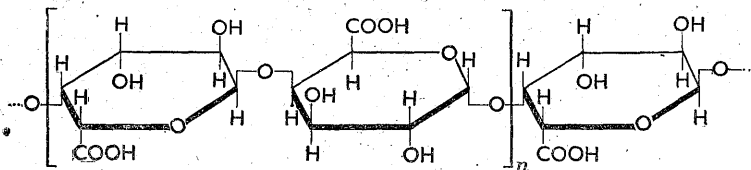
Opierając się na wynikach hydrolizy substancji pektynowych, jeszcze stosunkowo do niedawna uważano, że koniecznymi składnikami ich są: kwas *d*-galakturonowy, *d*-galaktoza, *l*-arabinoza, alkohol metylowy, jak również kwas octowy. Później wykazano, że substancje tworzące podczas hydrolizy *d*-galaktozę, *l*-arabinozę i kwas octowy można oddzielić od substancji pektynowych przez dokładne frakcjonowanie strącanie.

Zgodnie z poglądami współczesnymi podstawą budowy substancji pektynowych jest łańcuch złożony z reszt kwasu *d*-galakturonowego



kwas *d*-galakturonowy

połączonych wiązaniami α -1,4', przy czym grupy karboksylowe są zestyfikowane w różnym stopniu alkoholem metylowym. Część atomów wodoru grup karboksylowych może być zastąpiona przez kationy jednej lub kilku zasad (w szczególności — przez kationy metali). Tak więc podstawą substancji pektynowych jest kwas poligalakturonowy, czyli pektowy



kwas poligalakturonowy, czyli pektowy

W ostatnich latach zaproponowano następującą nomenklaturę substancji pektynowych.

Kwasy pektynowe — wielocząsteczkowe kwasy poligalakturonowe, w których mała część grup karboksylowych jest zestyfikowana alkoholem metylowym. Ani budowa makrocząsteczki kwasów pektynowych, ani granice, w których zawiera się ich ciężar cząsteczkowy, nie są dokładnie ustalone. Wskutek obecności dostatecznej liczby wolnych grup karboksylowych kwasy pektynowe mogą tworzyć sole z wielowartościowymi jonami metali, które ze swej strony mogą wiązać szereg łańcuchów kwasu poligalakturonowego.

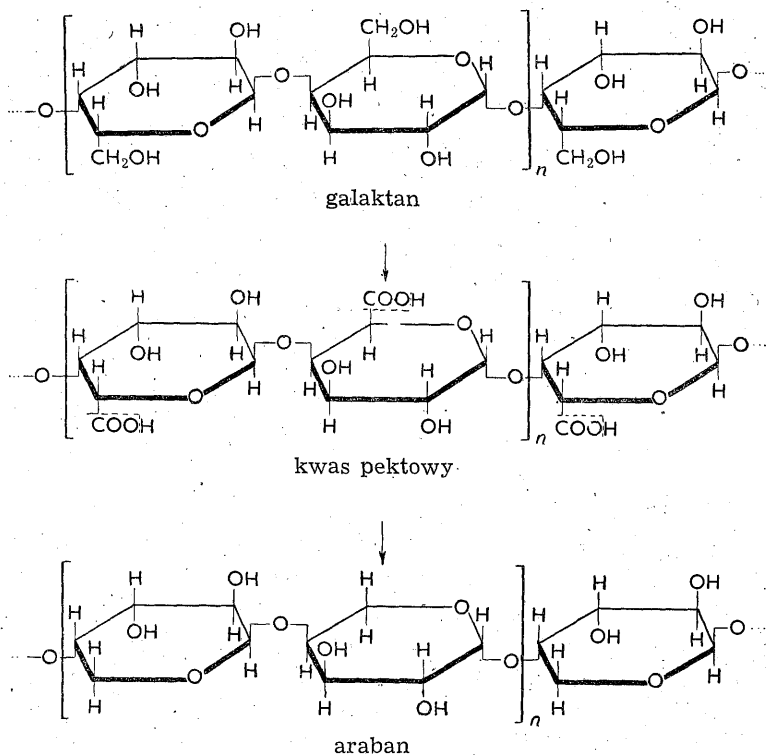
Pektynamy nazywają się kwasy pektynowe, w których grupy karboksylowe są w różnym stopniu zestyfikowane i zobojętnione.

Protopektyny są to nierozpuszczalne w wodzie substancje pochodzenia roślinnego, które podczas ostrożnej hydrolizy dają kwasy pektynowe. Co się tyczy budowy protopektyn, to wciąż jeszcze poglądy nie są uzgodnione. W protopektynach bardzo długi łańcuch kwasu poligalakturonowego związany jest z innymi substancjami: celulozą lub innymi poliozami, lub też z białkami. Kwasy pektynowe wchodzące w skład protopektyn zawierają mniej grup karbometoksyłowych niż wolne kwasy pektynowe soków owocowych.

Termin **substancje pektynowe** obejmuje wszystkie wyliczone grupy związków, których najważniejszą cechą jest obecność łańcucha reszt kwasu galakturonowego w cząsteczce oraz duża zawartość tego kwasu w produktach hydrolizy.

Substancje pektynowe otrzymywane z rozmaitych roślin są bardzo różne i różnią się stopniem polimeryzacji (ciężar cząsteczkowy 20 000—200 000), zawartością popiołu (zależącą od stopnia zobojętnienia grup karboksylowych), zawartością grup metylowych, kwasowością, zdolnością tworzenia galaret itd.

Substancjom pektynowym w roślinach stale towarzyszą galaktany, dające podczas hydrolizy *d*-galaktozę i arabany, hydrolizujące na *l*-arabinozę. Ponieważ element budowy kwasu pektowego — kwas galakturonowy — ma podobną budowę do *d*-galaktozy i *l*-arabinozy, które są elementami budowy galaktanów i arabanów, więc wysunięto przypuszczenie, że kwasy pektynowe są produktami utlenienia galaktanów, a arabany — produktami dekarboksylacji substancji pektynowych

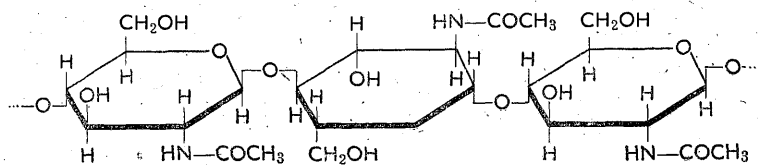


Chityna jest polisacharydem, z którego są zbudowane mocne powłoki owadów, rakowatych i niektórych grzybów.

Chityna nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych, odczynniku Schweitzera i jest bardzo odporna na działanie zasad. Podczas hydrolizy w obecności kwasów chityna ulega rozszczepieniu z utworzeniem glikozoaminy (str. 591); działanie enzymu *chitazy* prowadzi do powstania N-acetyloglikozoaminy.

Badana za pomocą promieni rentgenowskich chityna wykazuje duże podobieństwo do celulozy.

Chityna zbudowana jest prawdopodobnie z reszt N-acetyloglikozaaminy połączonych wiązaniami β -1,4'-glikozydowymi



Heteropolisacharydy

Heteropolisacharydy są to polisacharydy zbudowane z reszt różnych monosacharydów; spotyka się je w organizmach roślinnych oraz zwierzęcych, jak również w mikroorganizmach. Jako przykłady heteropolisacharydów pierwszego rodzaju rozpatrzymy hemicelulozy i gumy roślinne, jako przykłady drugiego rodzaju — niektóre mukopolisacharydy.

Hemicelulozy. Termin *hemicelulozy* został zaproponowany w r. 1892 na oznaczenie polisacharydów towarzyszących celulozie, lecz łatwiej niż ona ulegających hydrolizie. Zakładano, że polisacharydy te są produktami pośrednimi syntezy celulozy.

Obecnie do hemiceluloz zalicza się zwykle heteropolisacharydy*, które można wylugować z tkanek roślinnych za pomocą rozcieńczonych zasad (na zimno lub na gorąco), lecz nie za pomocą wody, i które podczas hydrolizy na gorąco w obecności rozcieńczonych kwasów mineralnych rozszczepiają się na cukry i kwasy uronowe. Hemicelulozy związane chemicznie z celulozą nazywa się celulozanami.

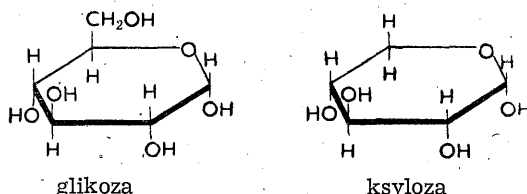
W produktach hydrolizy hemiceluloz najczęściej spotyka się *d*-ksylozę, *d*-galaktozę, *l*-arabinozę (czasem *d*-mannozę i *d*-glikozę) oraz kwasy uronowe. W drewnie hemicelulozy związane są prawdopodobnie z ligniną.

Przez działanie roztworami zasad o różnych stężeniach można rozdzielać hemicelulozy na frakcje. Najczęściej rozdziela się je na dwie frakcje: frakcję A, ekstrahowaną za pomocą 4—5%-owego ługu i następnie strącaną przez zakwaszenie, oraz frakcję B, wyciąganą stężonym ługiem (24%-owy KOH) i strącaną alkoholem.

Badania frakcji hemicelulozy otrzymywanej z części drewna przewodzącej soki i z rdzenia pewnych gatunków dębu wykazały, że podczas hydrolizy w obecności kwasów przeważającym składnikiem wszystkich frakcji jest *d*-ksyloza. We frakcjach A ksyloza była związana z kwasem uronowym i *kwasem metoksyaldobiuronowym*. Ze wszystkich frakcji wydzielono polisacharyd, którego elementem budowy był łańcuch złożony z 6 reszt ksylozy i jednej reszty kwasu metyloheksuronowego. Frakcje B zawierały więcej kwasu uronowego niż frakcje A.

* Niektórzy badacze nawet obecnie zaliczają do hemiceluloz takie homopolisacharydy, jak np. araban (str. 639) i in.

Różnica pomiędzy hemicelulozami części sokowej i rdzeniowej drewna polegała na tym, że z frakcji hemicelulozy bieli udawało się wyodrębnić za pomocą enzymu *takadiastazy* glikozę (do 10%), której nie było w hemicelulozie rdzenia. Przypuszczalnie, zmiana składu hemicelulozy w okresie przemiany bieli drewna w rdzeń polega na zniknięciu lub, co bardziej prawdopodobne, na przekształceniu się glikozy. Przekształcenie takie, będące wynikiem utlenienia, wydaje się szczególnie prawdopodobne ze względu na stereochemiczne podobieństwo glikozy do ksylozy



Podczas badania hemiceluloz rozmaitych twardych gatunków drewna okazało się, że na 7–19 reszt ksylozy przypada w nich 1 reszta kwasu uronowego, związana za pomocą półacetalowej grupy wodorotlenowej. Hemicelulozy z sosny zawierają, oprócz reszt ksylozy, reszty mannozy. Z hemiceluloz klonu wydzielono cztery frakcje, mające ciężar cząsteczkowy 1000–10 500 i zawierające reszty ksylozy, heksozy i kwasu uronowego. Rozpuszczalność tych frakcji malała ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego i liczby reszt ksylozy.

Współczesny stan wiedzy o hemicelulozach nie pozwala już uważać je za poprzedniczki celulozy.

Gumy roślinne są to substancje wydzielające się — w postaci przezroczystych gęstniejących mas — po uszkodzeniu rośliny, mechanicznym zranieniu lub procesie patologicznym wywołanym przez bakterie lub grzyby. Z wydzielonej przez roślinę bezpostaciowej masy można gumy wyekstrahować za pomocą ługu i następnie strącić kwasem. Są to substancje hydrofilowe, w większości przypadków dobrze rozpuszczalne w wodzie i tworzące roztwory o dużej lepkości.

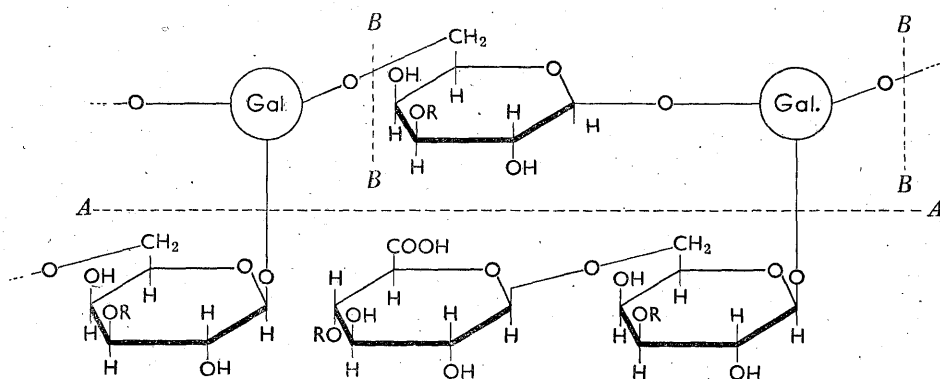
Gumy są obojętnymi solami (wapniowymi, magnezowymi, potasowymi) wielkocząsteczkowych kwasów, składających się z reszt heksoz, pentoz, metylopentoz i kwasów uronowych. Spośród heksoz — galaktoza jest składnikiem wszystkich gum, mannoza tylko niektórych. Z pentoz — we wszystkich gumach występuje *l*-arabinoza, w niektórych ponadto ksyloza. Metylopentozy — ramnoza lub fukoza — występują tylko w niektórych gumach. Kwasem uronowym wszystkich gum, z wyjątkiem gumy tragant, jest kwas *d*-glikuronowy; guma tragant zawiera kwas *d*-galakturonowy.

Podczas ogrzewania gum na łaźni wodnej, czasem z rozcieńczonymi kwasami, tzn. w warunkach łagodnych, następuje ich „autohydroliza“, polegająca na odszczepianiu cząsteczek monosacharydów, a czasem i disacharydów.

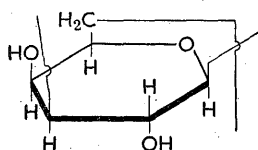
Badanie budowy gum jest bardzo skomplikowane ze względu na trudność otrzymania ich w stanie czystym. Najlepiej zbadano gumę arabską.

Guma arabska (sól wapniowa kwasu arabowego) jest otrzymywana z akacji senegalskiej i ma bardzo szerokie zastosowanie, szczególnie w medycynie. Przez całkowitą kwaśną hydrolizę kwasu arabowego otrzymuje się *l*-arabinozę (34,4%), *d*-galaktozę (29,5%), *l*-ramnozę (14,2%) i kwas aldobiuuronowy (28,3%), składający się z galaktozy i kwasu glikuronowego. Tak więc, w gumie arabskiej na 2 reszty galaktozy przypada mniej więcej 3 reszty arabinozy, 1 reszta ramnozy i 1 reszta kwasu aldobiuuronowego.

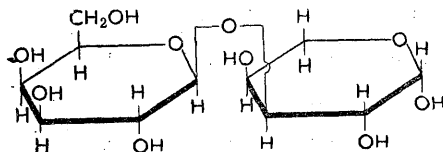
Ważne dane dotyczące budowy kwasu arabowego dała hydroliza stopniowa. Według tych danych kwas arabowy prawdopodobnie ma następującą budowę:



w której (Gal.) oznacza ugrupowanie



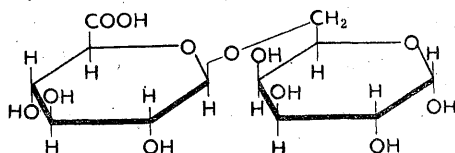
Podczas autohydrolizy kwasu arabowego reszty R odszczepiają się w postaci *l*-arabinozy, *l*-ramnozy i disacharydu 3-(*d*-galaktopiranozydo)-*l*-arabopiranozy



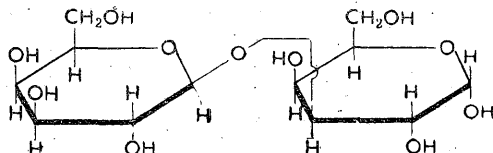
3-(*d*-galaktopiranozydo)-*l*-arabopiranoza

Trwalszy rdzeń, pozostający po odszczepieniu tych luźno związanych reszt, tzw. „rozszczepiony” kwas arabowy, podczas długotrwałej hydrolizy za pomocą rozcień-

czonego kwasu mineralnego rozpada się, jak wskazuje kropkowana linia AA, dając kwas aldobionowy, będący 6-(β -*d*-glikuronozydo)-*d*-galaktozą



Podczas hydrolizy w jeszcze bardziej ostrych warunkach „rozszczepiony” kwas arabowy rozpada się (jak wskazują linie BB), dając disacharyd 3-(*d*-galaktozydo)-*d*-galaktozę



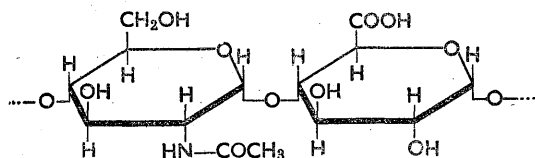
W celu wyjaśnienia budowy rdzenia — pozostającego po autohydrolitycznym od-szczepieniu arabinozy, ramnozy i 3-(*d*-galaktozydo)-arabopiranozy — tzw. „rozszcze-pionego” kwasu arabowego, poddano go wyczerpującemu metylowaniu; metylowa-ne monosacharydy zostały zidentyfikowane i oznaczone ilościowo. W wyniku otrzy-mano:

- 2,3,4,6-czterometylo-*d*-galaktozę;
- 2,3,4-trójmetylo-*d*-galaktozę;
- 2,4-dwumetylo-*d*-galaktozę;
- kwas 2,3,4-trójmetylo-*d*-glikuronowy.

Porównując ilości tych produktów i ich wolne grupy wodorotlenowe można wy-nioskować, że „rozszczepiony”, a więc i nie rozszczepiony kwas arabowy mają budowę bardzo rozgałęzioną.

Mukopolisacharydy zostały tak nazwane dlatego, że szereg przedstawi-cieli tej klasy ma konsystencję śluzową (z łac. *mucor* — śluz). Są one zwykle związane z białkami, tworząc związki o charakterze soli lub po-łączenia jeszcze trwalsze (o wiązaniach kowalencyjnych). Najważniejszy-mi przedstawicielami tej grupy heteropolisacharydów są: kwas hialuronowy, kwas chondroitynosiarkowy i heparyna.

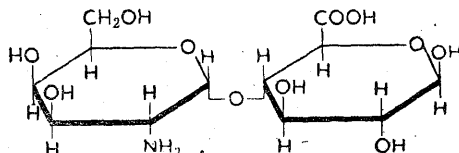
Kwas hialuronowy wydzielono z substancji szklistej oka, z cieczy sta-wowej, ze streptokoka hemolitycznego itd. Podczas jego hydrolizy otrzy-muje się równocześnie ilości glikozoaminy, kwasu glikuronowego i kwasu octowego. Enzym *hialuronidaza*, występujący np. w streptokoku hemolitycznym, hydrolizuje go na kwas glikuronowy i N-acetyloglikozo-aminę. Na tej podstawie przypuszcza się, że elementem budowy kwasu hialuronowego jest następujące ugrupowanie:



Rola, jaką spełnia kwas hialuronowy w organizmach zwierzęcych, jest bardzo wielka, gdyż zapobiega on przenikaniu mikroorganizmów chorobotwórczych do tkanek: wskutek dużej lepkości zmniejsza on przepuszczalność błon tkankowych.

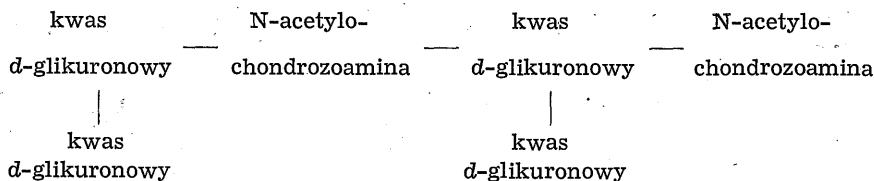
Rozszczepienie kwasu hialuronowego pod wpływem zawartej w spermie *hialuronidazy* odgrywa dużą rolę w procesie zapłodnienia.

Kwas chondroitynosiarkowy wydzielony z chrząstek daje w wyniku hydrolizy mniej więcej równocząsteczkowe ilości 2-dezoksy-2-amino-d-galaktozy (chondrozoaminy), kwasu glikuronowego, kwasu siarkowego i kwasu octowego. Częściowa hydroliza kwasu chondroitynosiarkowego daje tzw. chondrozynę — kwas aldobiuronowy zawierający azot



Acetylowana przy azocie reszta chondrozyny jest przypuszczalnie zasadniczym elementem budowy kwasu chondroitynosiarkowego. Prawdopodobnie reszty kwasu siarkowego estryfikują pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe w resztach aminogalaktozy.

Dokonane ostatnio badania budowy kwasu chondroitynosiarkowego metodą metylowania prowadzą do wniosku, że łańcuch reszt monosacharydów w jego cząsteczce jest rozgałęziony, przy czym miejscami rozgałęzienia są niektóre reszty kwasu glikuronowego, co można przedstawić następującym schematem:



Chrząstki są, prawdopodobnie, solami kwasu chondroitynosiarkowego i białka.

Kwas mukoitynosiarowy, wydzielony z błony śluzowej żołądka, ciała szklistego, rogówki oka itd. różni się od kwasu chondroitynosiarkowego prawdopodobnie tym, że zamiast reszt chondrozoaminy zawiera reszty glikozoaminy. Funkcja kwasu mukoitynosiarowego w organizmie jest dotąd nie znana.

Heparyna jest heteropolisacharydem szeroko rozpowszechnionym w tkankach organizmów zwierzęcych, szczególnie w znacznych ilościach występujących w wątrobie, sercu, mięśniach i płucach (nazwa jej powstała z łacińskiego słowa *hepar* — wątroba). Już znikome ilości heparyny zatrzymują ścinanie się krwi, jest więc ona potężnym naturalnym środkiem antykoagulacyjnym. Dzięki tej własności heparyna zyskała praktyczne zastosowanie w lecznictwie.

W ostatnich latach otrzymano heparynę w stanie krystalicznym. Zasadniczymi elementami budowy heparyny są: glikozoamina, kwas glikurono-

wy, jak również kwas siarkowy i kwas octowy*; co do składu jest więc heparyna zbliżona do kwasu mukoitynosiarowego, jednakże zawiera więcej reszt kwasu siarkowego.

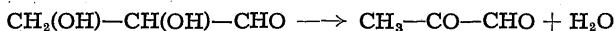
Według wielu autorów podstawą cząsteczki heparyny jest tetrasacharyd (zbudowany z glikozoaminy i kwasu glikuronowego) zestryfikowany pięcioma lub sześcioma resztami kwasu siarkowego. Interesujące jest, że polisiarczany niektórych innych polisacharydów (np. celulozy i chondroityny) mają także dość silne działanie przeciwskrzepowe (słabsze niż heparyna), lecz różnią się od heparyny większą toksycznością.

Do heteropolisacharydów zalicza się także liczne polisacharydy bakterii, a szczególnie *immunopolisacharydy*, wydzielane przez bakterie i odgrywające dużą rolę (wraz z toksynami — substancjami białkowymi) w wytwarzaniu odporności na określone choroby.

KETONOALDEHYDY (ALDEHYDOKETONY)

Grupy karbonylowe — aldehydowa i ketonowa — mogą podobnie jak w dwuketonach zajmować względem siebie położenie 1,2 (czyli α), 1,3 (czyli β) itd. Ketonoaldehydy można również rozpatrywać jako aldehydy odpowiednich ketonokwasów.

Metyloglioksal $\text{CH}_3\text{—CO—CHO}$ (aldehyd pirogronowy) jest najprostszym α -ketonoaldehydem. Otrzymano go przez działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego na izonitrozoaceton, który jest jego jednooksysem (str. 446), przez utlenienie tlenku mezytylu ozonem, przez ogrzewanie dwuhydroksyacetonu lub aldehydu glicerynowego z kwasami



oraz wieloma innymi sposobami. Metyloglioksal powstaje podczas działania amoniaku, sody i innych soli o charakterze lekko alkalicznym na wiele cukrów prostych.

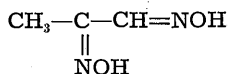
Dowodem tego może być otrzymanie osazonu metyloglioksalu (temp. topn. 148°) z produktów takich reakcji z monozami. Neuberger i jego szkoła wskazali na ważną rolę, jaką spełnia metyloglioksal w biochemicznych przemianach węglowodanów. Metyloglioksal powstaje więc podczas fermentacji alkoholowej i mlekowej, podczas glikolizy tkanek zwierzęcych pod wpływem czerwonych ciałek krwi, na skutek działania jednej z bakterii kiszek (*Bacillus coli*) na węglowodany oraz działania pewnych drobnoustrojów na glicerynę.

Metyloglioksal w stanie bezwodnym stanowi żółtą ruchliwą ciecz: zaczyna wrzeć w temp. 72° z wytworzeniem żółtozielonej pary, lecz jedno-

* Otrzymane w ostatnich latach przez niektórych badaczy krystaliczne sole heparyny nie zawierały grup acetylowych, odszczepiających się, prawdopodobnie, podczas przeróbki.

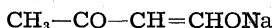
częściej ulega polimeryzacji. Wodne roztwory metyloglioksalu są bezbarwne; metyloglioksal w roztworze wykazuje reakcje aldehydów. Polimer metyloglioksalu $(C_3H_4O_2)_3$ również powoli rozpuszcza się w wodzie dając roztwory o takich samych właściwościach.

Metyloglioksal daje, poza osazonem, charakterystyczny dwuoksym

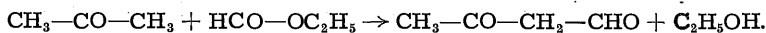


(temp. topn. 153°), który z solami niklu tworzy nierozpuszczalne związki zespolone (str. 446).

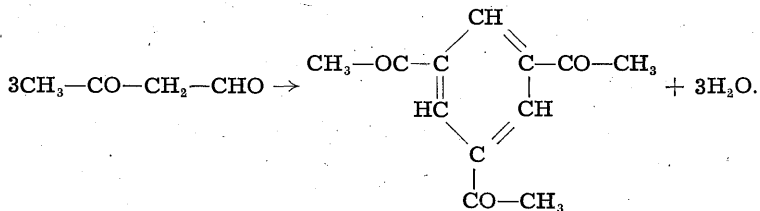
Formyloaceton $CH_3-CO-CH_2-CHO$ jest przedstawicielem β -ketonoaldehydów. Otrzymuje się go w postaci soli sodowej tautomerycznego hydroksymetylenoacetonu (alkoholu acetowinylowego)



przez kondensację acetonu z estrem mrówkowym według Claisena (str. 523 i nast.).



Formyloaceton nie jest znany w stanie wolnym, gdyż polimeryzuje na trójacetylobenzen



Aldehyd lewulinowy $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CHO$ jest przedstawicielem γ -ketonoaldehydów. Otrzymuje się go przez utlenienie alliloacetonu, jak również kauczuku, za pomocą ozonu. Jest to ciecz ruchliwa o zapachu enantolu, wrząca w temp. 187° , dająca reakcje aldehydów i ketonów.

METODA ANALIZY RENTGENOWSKIEJ W CHEMII ORGANICZNEJ

Substancje mają zdolność rozpraszania padającego na nie promieniowania. Wszystkie znane rodzaje promieniowania — promienie świetlne, elektronowe, neutronowe, rentgenowskie — padając na substancję zostają przez nią rozproszone. Promienie rozproszone są dla nas źródłem wiadomości o budowie cząsteczki. Przez określenie kierunku oraz intensywności promieni rozproszonych można uzyskać cenne wiadomości o budowie

cząsteczki, a przede wszystkim o jej budowie geometrycznej, tj. o wzajemnym rozmieszczeniu atomów. Najbardziej owocną w tej dziedzinie metodą badań jest analiza rentgenograficzna kryształów substancji organicznych.

W pojedynczym kryształcie substancja rozmieszczona jest tak, że jej skupienia powtarzają się okresowo w trzech wymiarach. Podobnie jak na tapecie jeden rysunek, wielokrotnie powtarzając się, regularnie wypełnia powierzchnię płaską, tak samo w kryształcie istnieją grupy cząsteczek, które powtarzając się w przestrzeni budują kryształ.

Istnieje zawsze możliwość wydzielenia w kryształcie pewnej najmniejszej objętości o postaci równoległościanu (w ogólnym przypadku o kątach skośnych); przestrzeń zajętą przez kryształ można uważać za wypełnioną przez takie równoległościany, przyłożone jeden do drugiego. Taki równoległościan nazywa się *komórką elementarną* kryształu.

W skład komórki może wchodzić jedna lub więcej cząsteczek substancji. Ścisłe uporządkowanie rozkładu cząsteczek w kryształcie stwarza dogodne warunki do badania budowy cząsteczek. Jedynie w kryształcie istnieją miliardy cząsteczek jednakowo ułożonych w stosunku do promienia padającego i wskutek tego dających jednakowo rozproszone i wzmacniające się wzajemnie promienie.

Podczas padania promieni rentgenowskich na kryształ, w pewnych kierunkach powstają bardzo intensywne promienie rozproszone. Są to te kierunki, w których cząsteczki rozpraszają promienie o tej samej fazie. Jednocześnie istnieje mnóstwo kierunków w przestrzeni, w których promienie rozproszone nie wzmacniają się, lecz wzajemnie znoszą (w falach rozproszonych natrafia nie grzbiet na grzbiet, lecz grzbiet na dolinę). Stosownie do tego rentgenogram kryształu, tj. zdjęcie fotograficzne obrazu rozproszenia rentgenowskiego, składa się z oddzielnych plamek o różnym stopniu zaczerwienienia. Określając odległości pomiędzy plamkami oraz oceniając intensywność promieni można wyciągnąć ważne wnioski dotyczące budowy substancji.

Promienie rentgenowskie ulegają rozproszeniu przez elektrony; promienie elektronowe są rozpraszane przez elektrony i jądra atomowe; promienie neutronowe są rozpraszane przez jądra. Stosując metodę analizy rentgenowskiej odnajduje się swojego rodzaju „środek elektronowy” atomu. Średnie położenie jądra atomowego jest prawdopodobnie niewiele przesunięte w stosunku do „środka elektronowego” atomu.

Do badań rentgenowskich potrzebny jest niewielki kryształek substancji (0,5—1 mm³). Kryształek umieszcza się na drodze wąskiego promienia, przepuszczonego przez przesłonę. Poza kryształkiem, w odległości kilku centymetrów, umieszcza się błonę fotograficzną.

W zależności od celu badań fotografuje się bądź nieruchomy kryształek na nieruchomej błonie, bądź kryształek obracający się dookoła swej osi na nieruchomej błonie lub, w końcu, obracający się kryształek na błonie będącej w ruchu skoordynowanym z obrotem kryształu.

Zagadnienia, które dają się rozwiązać za pomocą analizy rentgenowskiej, można podzielić na dwa rodzaje: 1) zagadnienia rozwiązywane za pomocą pomiaru odległości pomiędzy plamkami rentgenogramu; 2) zagadnienia, do których rozwiązania niezbędna jest ocena intensywności promieni rozproszonych. Zagadnienia pierwszego rodzaju mogą być rozwiązywane w ciągu kilku dni, druga zaś kategoria zagadnień może wymagać okresu kilku miesięcy.

Na podstawie pomiaru odległości pomiędzy plamkami rentgenogramu można określić ciężar cząsteczki, jej symetrię, wyciągnąć prawdopodobne wnioski odnoszące się do postaci cząsteczki i w ten sposób przyjąć lub odrzucić założenia co do wzoru chemicznego, możliwego do przyjęcia na podstawie danych chemicznych.

Pomiar intensywności plamek umożliwia określenie wzajemnego rozmieszczenia atomów w cząsteczce.

Ciężar cząsteczkowy określa się na podstawie danych rentgenowskich w następujący sposób. Bezpośrednim wynikiem doświadczenia jest objętość elementarnej komórki V . Jeżeli w komórce jest N cząsteczek o masie $M \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}$ *, to gęstość substancji równa jest

$$\rho = \frac{N \cdot M \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{V}$$

Jeżeli gęstość ρ znana jest z danych piknometrycznych lub innych, to z powyższego równania można oznaczyć $N \cdot M$, tj. wielokrotność ciężaru cząsteczkowego. Jednak N nie może przybierać dowolnej wartości. W zależności od przynależności kryształu do określonej klasy symetrii N może zazwyczaj odpowiadać dwom do trzech wartościom liczbowym — zwykle 2, 4 lub 8. Bardzo często z symetrii wynika jedna tylko możliwa wartość N . Metody rentgenowskie pozwalają po większej części na jednoznaczne ustalenie ciężaru cząsteczkowego.

Jeżeli znana jest liczba cząsteczek w komórce, to symetria kryształu określa jednoznacznie symetrię cząsteczki. Często, po ustaleniu symetrii cząsteczki, można dokonać wyboru pomiędzy dwoma izomerami.

Znając symetrię cząsteczki, liczbę cząsteczek w komórce i kształt komórki można spośród szeregu możliwych modeli budowy cząsteczki wybrać jedyny właściwy. Dokonuje się tego na podstawie najważniejszej zasady kryształochemii organicznej — *zasady szczelnego upakowania cząsteczek w kryształach*. Model cząsteczki powinien być taki, aby w komórce

* $1,65 \cdot 10^{-24}$ g — masa atomu wodoru.

można było ułożyć potrzebną ilość cząsteczek, i to ułożyć szczelnie, tj. tak, żeby „występ” jednej cząsteczki wchodził we „wkłęsłość” drugiej.

Wyliczone wyżej wiadomości wyczerpują dane, które można otrzymać na podstawie pomiaru odległości pomiędzy plamkami rentgenogramu. Należy jeszcze zmierzyć intensywność promieni rozproszonych i wykonać dość skomplikowane obliczenia, za pomocą których mogą być obliczone wszystkie odległości międzyatomowe (zarówno wewnątrz cząsteczki, jak i pomiędzy atomami poszczególnych cząsteczek) z dokładnością do 0,01 Å (1 Å = 10^{-8} cm) oraz wielkości kątów pomiędzy kierunkami wartościowości z dokładnością do 0,5°.

Z badań rentgenowskich wynika, że pomiędzy atomami związanymi walencyjnie odległości są znacznie mniejsze niż pomiędzy atomami należącymi do różnych cząsteczek.

Połowę odległości łączącej dwa jednakowe atomy za pomocą wiązania walencyjnego nazywa się *promieniem atomowym*. Połowę odcinka łączącego dwa najbliższe jednakowe atomy dwu sąsiednich cząsteczek nazywa się *promieniem międzycząsteczkowym*. Odpowiednie wielkości podane są w tablicy 29.

Na podstawie tych danych można budować modele cząsteczek posługując się ściętymi kulami. Liczba ścięć na każdej kuli powinna być równa

Tablica 29

Promienie atomowe i międzycząsteczkowe pierwiastków

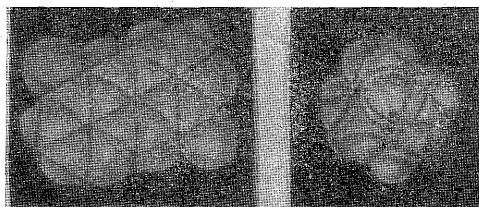
Pierwiastek	Promień atomowy Å	Promień międzycząsteczkowy Å	Pierwiastek	Promień atomowy Å	Promień międzycząsteczkowy Å
H	0,30	1,17	F	0,64	1,35
B—	0,88		P—	1,10	1,9
B=	0,76		P=	1,00	
B≡	0,68		P≡	0,93	
C—	0,771	1,8(1,72*)	S—	1,04	1,85
C=	0,665		S=	0,94	
C≡	0,602		Cl	0,99	1,80
N—	0,70	1,57	As—	1,21	2,0
N=	0,60		Se—	1,17	2,00
N≡	0,55		Se=	1,07	
O—	0,66	1,38	Br	1,14	1,95
O=	0,55		J	1,33	2,10

* W wielkich cząsteczkach aromatycznych.

liczbie atomów, z którymi atom wyobrażany przez daną kulę tworzy wiązania walencyjne. Kierunki ścieg powinny być prostopadłe do kierunków wartościowości. Średnica kuli równa jest średnicy międzycząsteczkowej, a odległość płaszczyzny ścieg od środka kuli równa jest promieniowi atomowemu.



a)



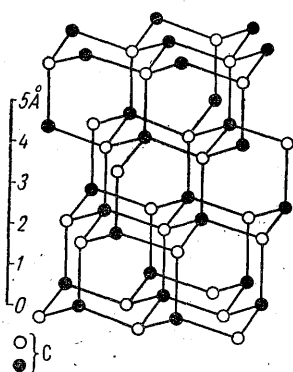
b)

c)

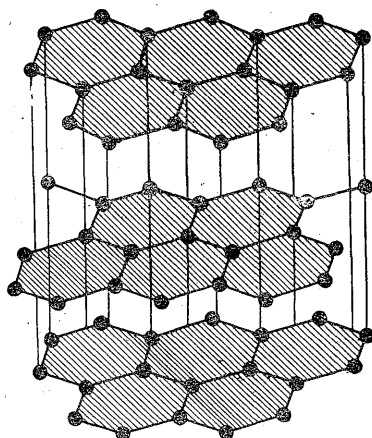
Rys. 47.

a — cząsteczka normalnego dekanu, b — cząsteczka dwuchloroantracenu, c — cząsteczka sześciometylenocząteraminy

potwierdzona została również słuszność poglądu co do płaskiego rozmieszczenia atomów w układach aromatycznych.



Rys. 48. Rozmieszczenie atomów w kryształach diamentu



Rys. 49. Rozmieszczenie atomów w kryształach grafitu

Z modelu diamentu (rys. 48) widać, że w kryształach diamentu każdy atom węgla znajduje się w środku czworościanu umiarkowanego, a cztery naj-

blizsze atomy węgla— w jego narożach. Mówiąc inaczej, atomy węgla w diamentcie zajmują położenia odpowiadające modelowi stereochemicznemu van't Hoffa. Odległość pomiędzy najbliższymi atomami węgla wynosi 1,54 Å. W przypadku diamentu ciekawe jest to, że każdy z wymienionych czterech najbliższych atomów węgla stanowi taki sam atom środkowy dla czterech sąsiednich atomów itd. Jeżeli więc przyjmiemy, że atomy węgla związane są z sąsiednimi atomami swoimi czterema wartościowościami, to musimy uznać, że wszystkie atomy węgla tworzące kryształ diamentu związane są zwykłymi, czyli głównymi wartościowościami, że zatem *cały kryształ diamentu, niezależnie od wielkości, stanowi jedną ogromną cząsteczkę*. Aby rozdrobnić mechanicznie kawałek diamentu, *należy przewyciężyć siły wartościowości chemicznych*, co tłumaczy właśnie niezwykle twardość diamentu.

W sieci krystalicznej grafitu (rys. 49) nie można wykryć poszczególnych cząsteczek, podobnie jak i w sieci diamentu. Atomy węgla są tu rozmieszczone w płaszczyznach, w wierzchołkach sześciokątów równobocznych, na które podzielona jest każda płaszczyzna; w ten sposób każdy taki atom jest wspólny dla trzech przylegających sześciokątów.

Odległość pomiędzy dwoma najbliższymi atomami węgla wynosi 1,41 Å. Następna płaszczyzna, w której atomy węgla rozmieszczone są zupełnie tak samo, jak i w pierwszej, znajduje się w odległości 3,35 Å od pierwszej, tj. w odległości znacznie większej (2,3 raza) aniżeli atomy węgla leżące w jednej płaszczyźnie.

Zatem w graficie każdy atom węgla jest mocno związany tylko z trzema najbliższymi atomami, i to nawet mocniej niż w diamentcie, natomiast wiązanie z czwartym atomem, znajdującym się w innej płaszczyźnie, jest o wiele słabsze; jest to zupełnie zgodne z doskonałą łupliwością grafitu, którą można zaobserwować w kierunku prostopadłym do takich słabych wiązań. Jeżeli dla diamentu można uważać za cząsteczkę cały kryształ, to w przypadku grafitu *cząsteczkę stanowi każda płaszczyzna składająca się z sześciokątów węglowych*.

W odróżnieniu od diamentu i grafitu kryształy związków organicznych wyraźnie wykazują obecność oddzielnych cząsteczek, w których atomy znajdują się w przestrzeni szczególnie blisko siebie, gdy tymczasem atomy należące do różnych cząsteczek są znacznie bardziej od siebie oddalone. Zgodnie z tym cząsteczki w kryształach większości związków organicznych nie są ze sobą mocno związane i rozerwanie ich zachodzi łatwo, zarówno na skutek działania mechanicznego (mała twardość), jak i pod działaniem ciepła już w temperaturach niskich (topnienie, sublimowanie).

Jakkolwiek dokładne badania rentgenowskie złożonych substancji organicznych zostały zastosowane dopiero od niedawna, doprowadziły już do wielu ważnych wyników.

Wzajemny wpływ atomów wchodzących w skład cząsteczki został ustalony na podstawie szeregu przykładów. Ustalono np., że podczas wymiany atomu wodoru na atom chloru ulega zmianie rozkład długości wiązań w pierścieniu naftalenowym.

Ilustrują to następujące wielkości długości wiązań pomiędzy atomami węgla w cząsteczkach naftalenu oraz 1,5-dwuchloronaftalenu (patrz t. II):

	C_9-C_{10}	C_9-C_1	C_1-C_2	C_2-C_3
Naftalen	1,39	1,42	1,36	1,39
1,5-Dwuchloronaftalen	1,32	1,46	1,32	1,38

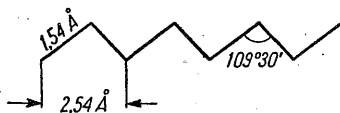
Cenne wyniki udało się osiągnąć w dziedzinie badań tzw. oddziaływań sterycznych (tak nazywa się wzajemne oddziaływanie pomiędzy atomami jednej i tej samej cząsteczki niezwiązanymi walencyjnie). Jeżeli w jakiejś cząsteczce odległości pomiędzy atomami są znacznie mniejsze od sumy promieni międzycząsteczkowych, wtedy powstaje oddziaływanie steryczne pomiędzy tymi atomami, co doprowadza do zniekształcenia normalnych kątów pomiędzy wartościami lub do utrudnienia swobodnego obrotu dookoła wiązań (np. w orto-podstawionych dwufenylach pierścienie aromatyczne nie leżą w jednej płaszczyźnie, patrz t. II). Naprężenia występujące w układach pierścieniowych można częściowo wyjaśnić zbliżeniem atomów niezwiązanych walencyjnie na odległości mniejsze od sumy promieni międzycząsteczkowych.

Poza szeregiem danych, które przyczyniły się do rozwoju teorii wiązań chemicznych, analiza rentgenowska kryształów substancji organicznych stała się pomocna w chemii organicznej również do ustalania budowy poszczególnych związków. Dzięki tej metodzie można było np. wybrać spośród kilku możliwych wzorów właściwy wzór penicyliny. Analizę rentgenowską stosowano podczas badań nad budową wielu dziesiątków sterydów; jak się okazało, pewnym sterydom przypisywano niewłaściwe konfiguracje przestrzenne. Za pomocą tej metody wyjaśniono całkowicie strukturę ftalocyjaniny — substancji prawie tak skomplikowanej jak chlorofil. Metoda rentgenowska pozwala na niezawodne oznaczenie ciężaru cząsteczkowego białek; potrzebne są tylko do tego dobrze ukształtowane kryształy ciał białkowych, pozwalające na zrobienie dobrych zdjęć.

Ciekawe wyniki dała analiza rentgenowska cząsteczek o długich łańcuchach (rys. 50, 51, 52).

Długi łańcuch grup CH_2 węglowodoru parafinowego ma dużą ruchliwość, dzięki możliwości obrotu dookoła zwykłych wiązań rozmieszczonych tetraedrycznie. Najbardziej rozciągnięty jest łańcuch, w którym środki atomów węgla tworzą płaski zygzak. Ponieważ długość wiązania C—C

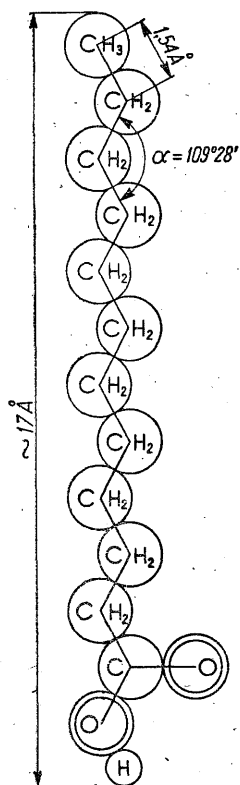
wynosi 1,54 Å, a kąt czworościenny równy jest 109°28', więc atomy węgla powtarzają się co 2,54 Å wzdłuż linii prostej.



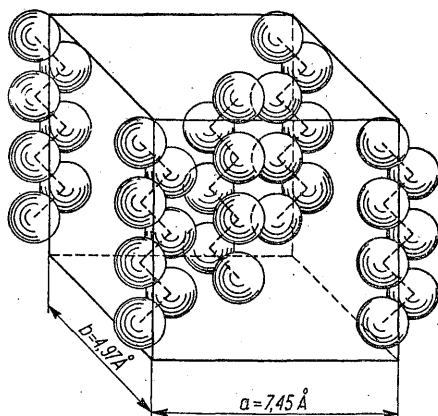
Badania rentgenowskie wykazały, że cząsteczki wszystkich stałych węglowodorów parafinowych, kwasów i innych związków zbudowanych w postaci długiego łańcucha, mają postać maksymalnie rozciągniętą, a w kryształach ułożone są paczkami.

Jeśli tak jest rzeczywiście, to należy oczekiwać, że w kryształach węglowodorów każdego szeregu homologicznego znajdzie się taki kierunek, wzdłuż którego, na skutek dodania do cząsteczki dwu grup CH_2 , okres powtarzania się sieci krystalicznej będzie wzrastał o 2,54 Å. Słuszność tego przypuszczenia została w rzeczywistości stwierdzona na drodze doświadczalnej.

Pomiary rentgenowskie okresów powtarzania się w kryształach substancji o długich łańcuchach mogą być wykorzystane do określenia długości cząsteczki, a zatem i składu chemicznego substancji.



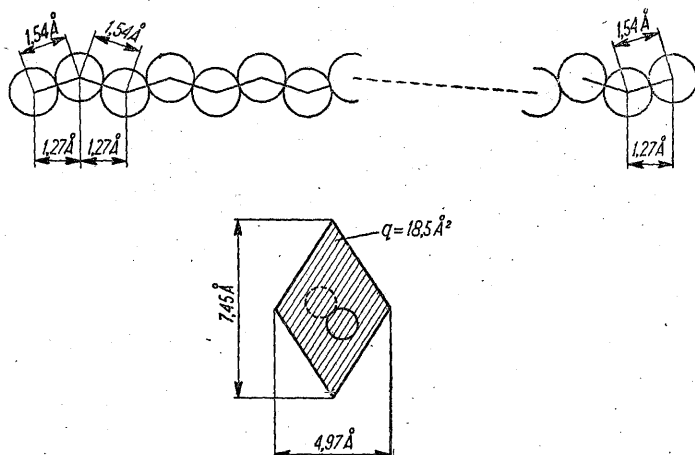
Rys. 50. Model cząsteczki kwasu laurynowego



Rys. 51. Położenie łańcuchów węglowych węglowodorów parafinowych w komórce elementarnej

Kwasy tłuszczowe zbudowane są analogicznie do parafin. W warstwie o grubości zbliżonej do długości łańcucha węglowego cząsteczki kwasu

grupy karboksylowe wszystkich cząsteczek zwrócone są w jedną stronę, tj. po jednej stronie leżą tylko grupy karboksylowe, a po drugiej — tylko grupy metylowe. W sąsiedniej warstwie porządek ułożenia cząsteczek jest odwrotny. W wyniku tego warstwy ułożone są w ten sposób, że grupy metylowe jednej warstwy stykają się z grupami metylowymi drugiej, a grupy karboksylowe odpowiednio przylegają do grup karboksylowych. Można więc sobie wyobrazić, że w kryształach znajdują się podwójne warstwy zwarte karboksylami, przy czym na skutek powstawania pomiędzy tymi grupami wiązań wodorowych, obydwie warstwy są ściśle związane. I odwrotnie, na skutek nasycenia grup metylowych powiązanie warstw w płaszczyznach ograniczonych grupami metylowymi jest luźne, podobnie jak powiązanie poszczególnych płaszczyzn w kryształach grafitu. Wyjaśnia to śliskość kryształów kwasów tłuszczowych (i tłuszczów) oraz to, że tłuszcze i grafit są doskonałymi smarami.



Rys. 52. Przekrój i długość łańcucha parafinowego (przedstawiony schematycznie)

Znana jest dobrze okresowość własności członów parzystych i nieparzystych szeregu homologicznego (patrz temperatury topnienia kwasów tłuszczowych str. 263 i 456). Okresowość wewnątrz szeregu wyjaśnia się w sposób naturalny jednostajnym wzrostem długości łańcucha przy całkowitym zachowaniu charakteru wzajemnego rozmieszczenia łańcuchów. A jak wyjaśnić, że łańcuchy o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla układają się w dwa szeregi, a nie w jeden, tj. na czym polega różnica pomiędzy tymi dwoma szeregami? Różnica ta tkwi w symetrii cząsteczki. Jeżeli liczba atomów węgla w cząsteczce jest nieparzysta,



to przez środek łańcucha można poprowadzić płaszczyznę symetrii. Jeżeli liczba atomów jest parzysta,



to cząsteczka nie ma takiego elementu symetrii. W tym przypadku możliwy jest środek inwersji lub dwukrotna oś symetrii, prostopadła do łańcucha.

Analiza rentgenowska może być stosowana z największą korzyścią do substancji tworzących pojedyncze kryształy. Jednak badania rentgenowskie substancji wielkocząsteczkowych doprowadzają również do szeregu ciekawych wyników. Metoda ta była zastosowana z powodzeniem do badania takich wielkocząsteczkowych związków spolimeryzowanych, w których cząsteczki o długich łańcuchach ułożone są w sposób w dużym stopniu uporządkowany. Należą do nich: rozciągnięty kauczuk, wiele poliamidów, celuloza itd.

WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE CZĄSTECZEK. MOMENT DIPOŁOWY

Badania własności elektrycznych (str. 87) cząsteczek organicznych przyczyniły się w dużym stopniu do poznania ich charakteru. Badania te zapoczątkował już Debye w 1912 r.

Badając w różnych temperaturach stałe dielektryczne substancji rozpuszczonych Debye zauważył, że stałe dielektryczne pewnych substancji nie zmieniają się ze zmianą temperatury, a dla innych substancji, w roztworach i w stanie gazowym, są one zależne od temperatury. Zmianę polaryzacji wraz z temperaturą Debye wyjaśnił tym, że cząsteczki tych substancji są polarne i że wskutek tego w polu elektrycznym oprócz zwykłej polaryzacji (w wyniku deformacji cząsteczek) występuje również polaryzacja na skutek określonej orientacji cząsteczek-dipoli w stosunku do sił pola elektrycznego. Gdy substancja znajduje się w stanie gazowym lub rozpuszczonym, orientacja cząsteczek-dipoli zostaje naruszona na skutek ruchu cieplnego cząsteczek i składowa polaryzacji, zależna od orientacji cząsteczek-dipoli, zmniejsza się z podwyższeniem temperatury.

Polaryzację cząsteczkową P substancji tego rodzaju w stanie gazowym i w roztworach można obliczyć na podstawie wzoru Debye'a

$$P = a + \frac{b}{T},$$

w którym a jest stałą.

Wielkość b oblicza się z następującego wzoru:

$$b = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{3K},$$

w którym:

N — liczba cząsteczek w gramocząsteczce substancji (liczba Avogadra),

K — stała,

μ — moment elektryczny cząsteczki-dipola, który został nazwany momentem dipolowym (dwubiegunowym).

Powyższe równanie pozwala obliczyć na podstawie danych doświadczalnych momenty dipolowe substancji w stanie gazowym i w postaci roztworów w rozpuszczalnikach niepolarnych (heksan, dwusiarczek węgla, benzen i in.).

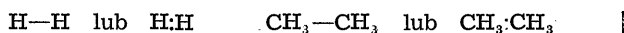
Polarność cząsteczek została bezspornie potwierdzona doświadczeniami, które wykazały odchylenia dróg cząsteczek poruszających się w polu elektrycznym.

Moment dipolowy jest zawsze pewnym iloczynem ładunku elementarnego ($4,8 \cdot 10^{-10}$ j.ES) przez długość (wielkość rzędu odległości międzyatomowych w cząsteczkach, tj. rzędu 10^{-8} cm). Dlatego też dogodnie jest wyrażać wielkości momentów dipolowych w tzw. jednostkach Debye'a (D), równych $10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18}$ j.ES.

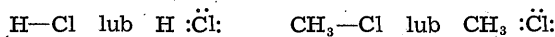
Jeżeli w cząsteczce polarne jest tylko jedno wiązanie, wielkość momentu dipolowego określa polarność tego wiązania; gdy natomiast występuje w cząsteczkach kilka wiązań polarnych, wielkość momentu dipolowego określa jedynie wielkość sumaryczną polarności cząsteczki. Z tego względu ciekawe są wielkości momentów dipolowych cząsteczek składających się z dwu atomów.

Z punktu widzenia poglądów elektronowych na charakter wiązania chemicznego biegunowość cząsteczek objaśnia się w następujący sposób.

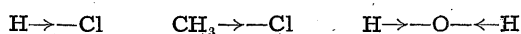
Wiązanie kowalencyjne (tworzone przez wspólną parę elektronów) w rzadkich jedynie przypadkach jest elektrycznie symetryczne, i to tylko w przypadku połączenia dwu jednakowych atomów lub grup:



W przypadku gdy atomy (jądra atomowe) lub grupy atomów mają niejednakowe powinowactwo elektronowe, zostaje naruszona symetria wiązania σ , tj. symetria rozmieszczenia ładunków elektrycznych, np. w przypadkach:



Takie przesunięcie elektronów tworzących wiązanie oznacza się niekiedy strzałką, pośrodku kreski kowalencyjnej, skierowaną w tę stronę, w którą, jak można przypuszczać, przesunięte są elektrony



Wielkość tego przesunięcia charakteryzuje wielkość momentu dipolowego, wyrażonego wzorem $\mu = e \cdot r$, w którym e jest wielkością ładunku ele-

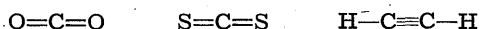
mentarnego ($4,8 \cdot 10^{-10}$ j.ES). Wielkość r wskazuje odległość pomiędzy środkami ciężkości dodatnich ładunków jąder i ujemnych ładunków chmur elektronowych danego wiązania lub danej cząsteczki.

Jeżeli para elektronowa przechodzi ostatecznie w niepodzielne włączenie jednego z partnerów wiązania, wtedy zamiast wiązania kowalencyjnego powstaje wiązanie jonowe, jak to już było zaznaczone wcześniej.

Moment dipolowy wiązania czysto kowalencyjnego powinien być równy zeru, a wiązania czysto jonowego — powinien się mierzyć iloczynem ładunku elektronu ($4,8 \cdot 10^{-10}$ j.ES) przez sumę promieni atomowych $r_A + r_B$ obydwu partnerów wiązania: atomów A i B.

Okazało się, że $\mu = 0$ dla następujących cząsteczek:

1. Gazy jednoatomowe: He, Ne, A, Kr, Xe, pary K, Na.
2. Symetryczne gazy dwuatomowe typu A—A: H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 .
3. Symetryczne cząsteczki liniowe, trójatomowe, czteroatomowe itd. typu B—(A) $_n$ —B:



4. Symetryczne cząsteczki tetraedryczne typu AB $_4$:



Moment dipolowy* wyraźnie różny od zera mają:

1. Związki niesymetryczne, binarne, typu A—B:

CO	0,10 D
HCl	1,03
HBr	0,78
HJ	0,38

2. Niesymetryczne cząsteczki liniowe typu B—A—C:

O=C=S	0,65 D
H—C≡N	2,6

3. Cząsteczki nieliniowe typu B—A—B:

$\begin{array}{c} H \\ \\ H-O \end{array}$	1,84 D
$\begin{array}{c} H \\ \\ H-S \end{array}$	0,93
$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ O \leftarrow S \end{array}$	1,61

* Zarówno tu, jak i dalej wszystkie wielkości momentów dipolowych podane są w jednostkach Debye'a.

4. Częsteczki typu AB_3 :

NH_3	1,46 D
PH_3	0,55
AsH_3	0,15
$SbCl_3$	4,0

Występowanie momentu dipolowego w takich cząsteczkach, jak H_2O , H_2S objaśnia się tym, że zarówno wiązania tlenu, jak i siarki rozmieszczone są pod kątem; na podstawie rozważań mechaniki kwantowej kąt ten powinien wynosić 90° , ulega on jednak pewnemu zniekształceniu na skutek wzajemnego odpychania się podstawników. Dzięki temu np. w cząsteczce wody kąt $H-O-H$ okazuje się równy $\approx 105^\circ$.

Biorąc w rachubę, że momenty dipolowe, jako wielkości kierunkowe, powinny podlegać regule dodawania wektorów, możemy na podstawie momentu dipolowego wody, znając wielkość kąta $H-O-H$, zbudować równoległobok momentów wnoszonych przez każde wiązanie $O-H$ i znaleźć ich wielkość. Wielkość ta, jak się okazuje, równa jest $\mu_{OH} = 1,51$ D.

Cząsteczka amoniaku, jak się okazuje, ma duży moment. Udowodniono, że ma ona budowę piramidalną, przy czym kąt płaski u wierzchołka piramidy, gdzie znajduje się jądro azotu (kąt $H-N-H$), wynosi około 107° . Z rachunku analogicznego do poprzedniego dla momentu wiązania $N-H$ otrzymuje się wielkość $\mu_{NH} = 1,31$ D. Okazało się, że nie tylko CH_4 i CH_3-CH_3 , lecz i wszystkie węglowodory nasycone mają moment dipolowy równy zeru.

W tabelicy 30 podane są wielkości momentów dipolowych pewnych związków organicznych, mających podstawniki funkcyjne.

Z danych w tabelicy 30 można wywnioskować, że wielkość momentu dipolowego pochodnych węglowodorów nasyconych określona jest w zasadzie przez grupę funkcyjną i pozostaje praktycznie prawie stała (lub wzrasta niewiele) w obrębie szeregu homologicznego (niewielkie odchylenia dają się zaobserwować jedynie dla pierwszych członów szeregu).

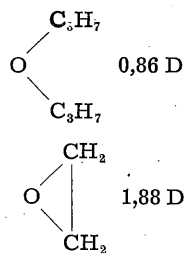
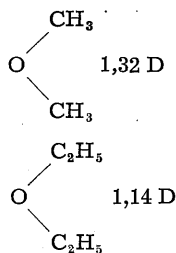
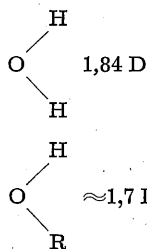
W cząsteczkach bardziej złożonych należy jednak brać również pod uwagę pewne osobliwości. Na przykład moment dipolowy CH_4 i CCl_4 równy jest zeru, więc i CH_3Cl , i $CHCl_3$ powinny mieć jednakowe momenty dipolowe. Okazuje się jednak, że wielkość ta dla chlorku metylu CH_3Cl (1,87 D) jest znacznie większa niż dla chloroformu $CHCl_3$, który ma $\mu = 0,95$ D. Można to wyjaśnić w ten sposób, że wzajemne odpychanie się trzech jąder chlorowca w cząsteczce chloroformu znacznie deformuje kąty $H-C-Cl$ w kierunku ich zmniejszenia lub — kąty $Cl-C-Cl$ w kierunku ich zwiększenia (od 109° do $\approx 116^\circ$).

Tablica 30

Momenty dipolowe (w D) cząsteczek pewnych związków
z różnymi podstawnikami funkcyjnymi

Grupa alkilowa R	Podstawnik X						
	—F	—Cl	—Br	—J	—NO ₂	—C≡N	—OH
CH ₃ —	1,81	1,87	1,78	1,59	3,50	3,94	1,64
CH ₃ —CH ₂ —	1,92	2,05	2,02	1,90	3,70	4,04	1,63
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	—	2,10	2,15	2,01	3,72	4,05	1,66
(CH ₃) ₂ —CH—	—	2,15	2,19	—	3,73	—	—
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	—	2,09	2,15	2,08	(3,54)	4,09	1,65
(CH ₃) ₂ —CH—CH ₂ —	—	2,04	—	—	—	—	—
CH ₃ —CH ₂ —CH(CH ₃)—	—	2,12	2,20	—	—	—	1,72
(CH ₃) ₃ C—	—	2,13	—	—	3,71	—	—
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	—	2,12	—	—	—	—	—
(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —CH ₂ —	—	—	—	—	—	—	1,85
CH ₃ —(CH ₂) ₆ —	—	—	2,15	—	—	—	—

Zestawienie wielkości momentów dipolowych związków tlenowych:



doprowadza do wniosku, że kąt pomiędzy wartościami tleny, wynoszący w wodzie 105°, ulega w szeregu eterów coraz to większej deformacji w kierunku powiększania się; etery dążą widocznie do uzyskania konfiguracji przypominającej konfigurację parafin.

Wprowadzenie tego rodzaju symetrii cząsteczki w szeregu alkoholi R—O—H nie jest możliwe dla żadnego rodnika R, co tłumaczy stosunkową stałość momentu dipolowego w tym szeregu ($\mu \approx 1,7 \text{ D}$). W cząsteczce tlenku etylenu zmniejszenie kąta pomiędzy wartościami przy tlenie (kąt ten dąży do 60°) powoduje zwiększenie momentu dipolowego, nawet w porównaniu z wodą, do wielkości 1,88 D.

Symetryczne cząsteczki liniowe, jak np. O=C=O, na skutek wzajemnej kompensacji skierowanych przeciwnie silnych dipoli wiązania C=O ($\mu_{\text{CO}} \approx 2,5 \text{ D}$), mają $\mu = 0$. Analogiczna kompensacja dipoli zachodzi np.

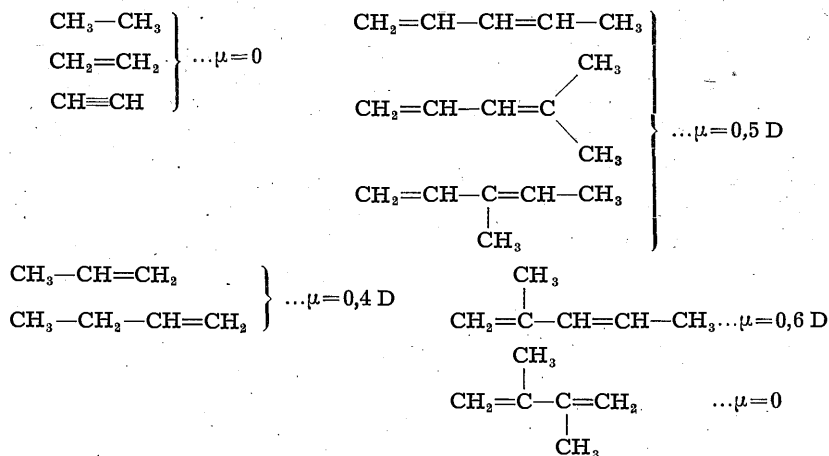
w przypadku dwuchlorowcopochodnych etylenu. Gdy dla 1,1-dwuchloroetyleny $\mu = 1,7 \text{ D}$ i *cis*-1,2-dwuchloroetyleny $\mu = 2,5 \text{ D}$, to dla *trans*-1,2-dwuchloroetyleny, mającego środek symetrii, $\mu = 0$.

Moment dipolowy wielu ketonów wynosi 2,5—2,7 D (np. dla acetonu $\mu = 2,71 \text{ D}$). Dla aldehydu octowego $\mu = 2,72 \text{ D}$. Trimer aldehydu octowego, pierścieniowy paraldehyd, stosownie do większej symetrii ma moment dipolowy równy tylko 1,92 D.

Należy zwrócić uwagę na zmiany momentów dipolowych w szeregu: amoniak, aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe:

NH_3	1,46 D
CH_3NH_2	1,31
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	1,05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,76

Poniższe zestawienie daje pojęcie o tym, w jaki sposób przejawia się wpływ budowy cząsteczki na wielkość momentu dipolowego w razie występowania wiązań wielokrotnych:



Ciekawe wyniki daje oznaczenie momentów dipolowych 1,2-dwupodstawionych pochodnych etanu:

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1,2—1,8 D
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	1,0—1,4
$\text{J}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{J}$	1,3
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1,5—2,2
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	3,8

Cząsteczki tego typu mają możliwość swobodnego obrotu dookoła osi C—C. Jest oczywiste, że podczas takiego obrotu moment dipolowy na przykład $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ powinien się zmieniać od pewnej wartości maksymalnej (gdy atomy chloru położone są jeden nad drugim, jak gdyby w położeniu *cis*) do zera (przy położeniu atomów chloru w położeniu *trans*).

Sredni moment wypadkowy dwuchloroetanu powinien by wynosić z wyliczenia 2,4 D. W rzeczywistości jest on o wiele mniejszy, co świadczy o przewadze konfiguracji *trans*. Podczas podwyższania temperatury, na skutek zwiększania się energii ruchu obrotowego cząsteczki, prawdopodobieństwo powstawania konfiguracji mniej trwałych, mniej symetrycznych, staje się większe i dlatego ze zwiększeniem temperatury moment dipolowy takich podstawionych pochodnych etanu zwiększa się.

Momenty dipolowe takich cząsteczek, jak $C(CH_2OH)_4$ lub $C(OC_2H_5)_4$ albo $C(CH_2COOCH_3)_4$, które dzięki identyczności grup przy czworościnnym atomie węgla powinny by równać się zeru, są, jak się okazuje, równe 2,0, 1,1 i 2,8 D. Tłumaczy się to możliwością przesunięcia wektorów grup funkcyjnych w stosunku do kierunków ku wierzchołkom czworościanu.

METODY SPEKTROSKOPOWE BADANIA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Możliwość badania wielkości i kształtu poszczególnych cząsteczek oraz względnego rozmieszczenia w nich atomów i rodników, a w szczególności wyniki badań rentgenowskich, stały się nowym bodźcem do badania własności fizycznych substancji w celu głębszego wnिकnięcia we własności oddzielnych fragmentów budowy cząsteczek. Szczególnie ciekawe są badania własności elektrycznych i magnetycznych kryształów, zwłaszcza zaś anizotropii optycznej, elektrycznej i magnetycznej, w zależności od subtelnej budowy kryształu.

Ciekawe i ważne wyniki dają badania widm absorpcyjnych substancji organicznych w podczerwieni oraz widm ramanowskich, odkrytych jednocześnie w r. 1928 przez fizyków radzieckich Landsberga i Mandielsztama oraz uczonego hinduskiego Ramana.

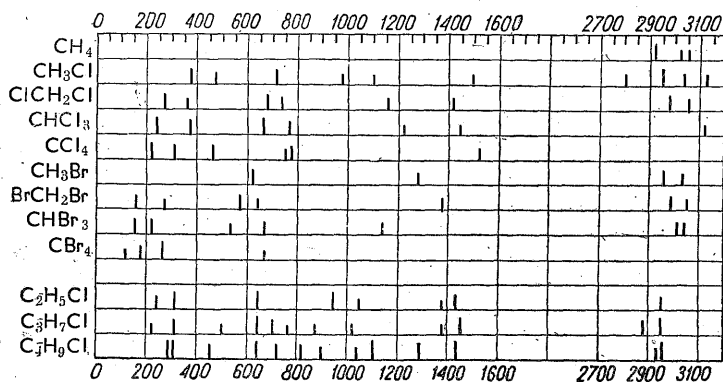
W cząsteczkach związków chemicznych atomy drgają w stosunku do położenia równowagi. Drgania te można wykryć za pomocą widm absorpcyjnych w podczerwieni i za pomocą widm ramanowskich. Obydwie metody uzupełniają się wzajemnie, gdyż zdarza się, że linie absorpcyjne nie występujące („zakazane”) w jednym widmie zjawiają się w drugim.

Interpretacja widm absorpcyjnych w podczerwieni możliwa jest na razie jedynie dla prostszych cząsteczek. Przy tym w szeregu przypadków, na podstawie momentów bezwładności prostszych cząsteczek, znając masy atomów wchodzących w skład cząsteczki, udaje się określić odległości pomiędzy nimi. Poza tym możliwe jest dla najprostszych cząsteczek określenie kątów pomiędzy kierunkami wiązań walencyjnych. Interpretacja podczerwonych widm absorpcyjnych cząsteczek bardziej złożonych jest bardzo trudna.

Zjawisko Ramana (zjawisko rozproszenia złożonego) polega na tym, że podczas oświetlenia zupełnie przezroczystej cieczy silnym źródłem światła jednobarwnego (np. za pomocą silnej lampy rtęciowej z filtrem świetlnym przepuszczającym linię fioletową 4047 Å), w widmie światła rozproszonego, wraz z linią mającą częstość ν_0 światła padającego, dają się zaobserwować mało intensywne linie towarzyszące, przesunięte z obydwu stron o jednakową wielkość, o częstościach: $\nu_0 - \nu'$ i $\nu_0 + \nu'$; $\nu_0 - \nu''$ i $\nu_0 + \nu''$; $\nu_0 - \nu'''$ i $\nu_0 + \nu'''$ itd. Te symetryczne linie towarzyszące różnią się jednak swoją intensywnością: intensywności linii o częstościach większych od ν_0 są znacznie słabsze i obserwowanie ich jest bardzo trudne. Dlatego zasadniczo mówi się zwykle o układzie linii towarzyszących $\nu_0 - \nu'$, $\nu_0 - \nu''$, $\nu_0 - \nu'''$ itd. Okazuje się, że wielkości przesunięcia częstości (ν' , ν'' , ν''' ...) odpowiadają przejściom danej cząsteczki z jednego poziomu drgań na inny, tj. odpowiadają drganiom własnym, powstającym w cząsteczce. Te wielkości przesunień nie zależą od częstości ν_0 światła padającego.

W przypadku złożonych cząsteczek organicznych zidentyfikowanie zaobserwowanych częstości za pomocą rachunku i odniesienie ich do drgań tych lub innych wiązań i ugrupowań cząsteczki są praktycznie niemożliwe. Możliwa jest jednak inna droga. Bada się i porównuje widma szeregu holomogów i dąży do wykrycia częstości charakterystycznych dla określonych klas związków.

Na wykresie (rys. 53) zestawione są widma ramanowskie szeregu chlorowcopochodnych węglowodorów nasyconych. Wysokość poszczególnych kresek, przedstawiających położenie linii obserwowanych w widmach, od-



Rys. 53. Widma ramanowskie chlorowcopochodnych węglowodorów nasyconych

powiada względnej intensywności tych linii. Wzdłuż osi odciętych odłożone są częstości drgań odpowiadających tym liniom, wyrażone w tzw. liczbach falowych (cm^{-1}). Porównując widma CH_4 i CCl_4 lub CBr_4 widzimy przede wszystkim, że dla pochodnych metanu całkowicie podstawionych nie

występuje seria linii w granicach 2900 i 3150 cm^{-1} , a dla CH_4 brak serii linii pomiędzy 210 i 800 cm^{-1} lub, odpowiednio, pomiędzy 150 i 700 cm^{-1} . Można stąd wywnioskować, że seria linii $2900\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ odpowiada wiązaniom C—H , a odpowiednie serie linii leżące u czerwonego krańca widma — wiązaniom C—Cl lub C—Br . Serie słabych linii około $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ w widmach chloropochodnych lub $1150\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ w widmach bromopochodnych zawdzięczają oczywiście swoje pochodzenie obecności w cząsteczce odpowiednich chlorowców.

Do pewnych grup funkcyjnych można dopasować w widmach ramanowskich pewien wąski zakres częstości, charakterystyczny dla obecności tych grup w cząsteczce. Pojęcie o tych charakterystycznych częstościach dają dane przytoczone w tablicy 31.

Częstości drgań przewyższające 2500 cm^{-1} są charakterystyczne dla wiązań z najlżejszym pierwiastkiem — wodorem. Drgania walencyjne (tj. przesunięcia wzdłuż linii łączącej jądra wiązanych atomów) dla wiązań C—H leżą pomiędzy $2800\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, dla N—H około 3300 cm^{-1} i dla O—H około $3350\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$.

Częstości zwykłych wiązań C—C leżą pomiędzy 800 i 1200 cm^{-1} . Jednak w tym samym przedziale leżą częstości wiązań C—O (1032 cm^{-1} dla CH_3OH), C—N (1037 cm^{-1} , dla CH_3NH_2), C—F (1049 cm^{-1} dla $\text{CH}_3\text{—F}$). Rozróżnienie i zidentyfikowanie linii o częstościach leżących w przedziale ($800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) odpowiadającym bardziej złożonym związkom organicznym okazało się zbyt trudne.

Niektóre częstości wiązań charakterystyczne są zarówno dla cząsteczek prostych, jak i dla stosunkowo złożonych, np.:

C—SH	$\approx 704\text{ cm}^{-1}$
C—Cl	712
C—Br	594
C—J	522

Tablica 31
Częstości charakterystyczne (w cm^{-1})

R	Merkaptany R—SH^*	Nitryle R—CN	Aminy R—NH_2	
CH_3	2572	2249	3372	3315
C_2H_5	2570	2243	3369	3310
C_3H_7	2575	2244	3377	3320
C_4H_9	2575	2240	3371	3319
C_5H_{11}	2573	2242	3371	3320
Średnia	2573	2244	3372	3315

* Widmo siarkowodoru ma linię o częstości 2578 cm^{-1} .

Częstości wiązania podwójnego C=C w najprostszych olefinach wahają się w niewielkich granicach:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1620 cm^{-1}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1679 cm^{-1}
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	1647	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1674
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1669	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1681	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1642
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1654	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1642
		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$	1642

Warto zaznaczyć, że w przypadku chlorowcopochodnych węglowodorów nienasyconych z atomem chlorowca przy wiązaniu podwójnym częstość charakterystyczna dla wiązania podwójnego maleje (mówiąc inaczej: zbliża się do charakterystycznej częstości wiązania pojedynczego), np.:

		obniżenie częstości drgań
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	1647 cm^{-1}	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	1608	39 cm^{-1}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$	1598	49
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{J}$	1581	66

Zmniejszenie częstości drgań tłumaczy się częściowo zwiększeniem masy podstawnika (Cl, Br, J zamiast CH_3), lecz częściowo jest ono prawdopodobnie związane z osobliwościami budowy tych związków — ze wzmocnieniem wiązania pomiędzy atomami węgla i chlorowca.

Wiązanie podwójne C=O w ketonach zachowuje częstość 1710 cm^{-1} , w aldehydach $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$, w estrach kwasów karboksylowych $\approx 1735 \text{ cm}^{-1}$. Natomiast w kwasach karboksylowych częstość jest znacznie obniżona i wynosi $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$. Wskazuje to na pewną zmianę w charakterze wiązania C=O w kwasach karboksylowych pod wpływem sąsiedniej grupy hydroksylowej (wszak grupa karbonylowa wchodząca w skład grupy karboksylowej nie wykazuje szeregu reakcji charakterystycznych dla karbonylu aldehydów i ketonów).

W anionach kwasów karboksylowych częstość odpowiadająca grupie karboksylowej ($\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$) zupełnie znika; natomiast ich widma rama-

nowskie zachowują grupę częstości drgań ($\approx 1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), charakterystyczną dla samych kwasów, np.:

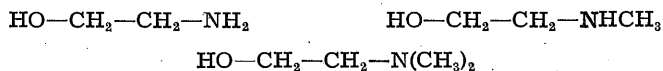
HCOOH	1400 cm^{-1}	1657 cm^{-1}
(HCOO)Na	1351	—
$\text{CH}_3\text{—COOH}$	1370	1666
$(\text{CH}_3\text{—COO})\text{Na}$	1347	—

Wiązaniu potrójnemu w acetylenie odpowiada częstość 1960 cm^{-1} ; zwiększa się ona u jednoalkiloacetylenów do 2120 cm^{-1} , a u dwupodstawionych — do 2234 cm^{-1} . Wiązanie potrójne $\text{C}\equiv\text{N}$ wykazuje częstość $\approx 2250\text{ cm}^{-1}$.

Widma ramanowskie zaczynają zyskiwać szerokie zastosowanie w chemii organicznej nie tylko w dziedzinie badań czysto teoretycznych, lecz i w celu identyfikowania oraz analizy związków organicznych. Grupa uczonych radzieckich (L a n d s b e r g, K a z a n s k i i in.) opracowała metodę analizy składu frakcji benzynowych ropy naftowej opartą na tej metodzie. W szeregu przypadków metoda ta okazuje się bardzo czuła; stosując ją można wykryć obecność domieszek i scharakteryzować je (jeżeli tylko ich widma mają jakieś cechy charakterystyczne) w przypadkach, gdy za pomocą zwykłych metod jest to niemożliwe.

AMINOALKOHOLE

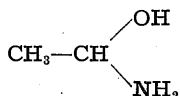
Najprostsze aminoalkohole (hydroksyaminy) zawierają oprócz grupy hydroksylowej grupę aminową, która może być pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowa, jak to widać z następujących wzorów:



Przez przyłączenie halogenków alkilowych do trzeciorzędowych aminoalkoholi powstać mogą sole odpowiednich czwartorzędowych zasad amoniowych, np.

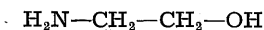


Najprostszymi aminoalkoholami są pierwotne produkty przyłączenia amoniaku do aldehydów, np.



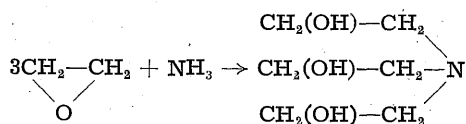
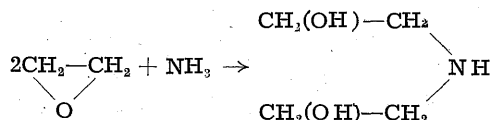
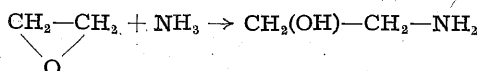
których dotychczas nie udało się wyodrębnić (str. 232).

Najlepiej zbadane zostały aminoalkohole zawierające grupę hydroksylową i aminową przy sąsiednich atomach węgla (β -aminoalkohole). Pierwszym przedstawicielem tego rodzaju aminoalkoholi jest alkohol aminoetylowy, czyli *etanoloamina* lub *kolamina*

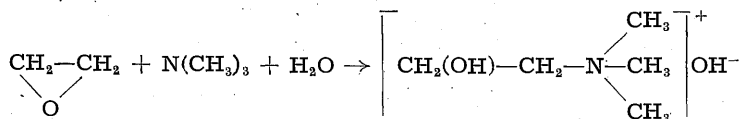


Sposoby otrzymywania

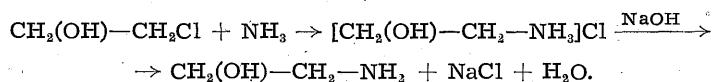
1. Przyłączenie amoniaku i amin do tlenków olefin:



Z aminami trzeciorzędowymi tlenki olefin dają czwartorzędowe zasady amoniowe, np.

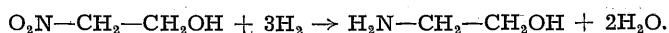
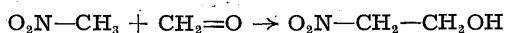


2. Wymiana chlorowca w chlorowcohydrynach



Chlorowcohidryny glikoli reagują z aminami trzeciorzędowymi tak samo, jak tlenki olefin, dając chlorki czwartorzędowych zasad amoniowych.

3. Redukcja pochodnych nitrowych alkoholi. Etanoloaminę można otrzymać również przez redukcję nitroetanolu, który powstaje przez kondensację nitrometanu z aldehydem mrówkowym pod działaniem alkaliów:



W ten sposób można również otrzymać z wyższych nitroalkanów inne β -aminoalkohole.

Etanoloaminy są to gęste ciecze o zapachu amin, mieszające się z wodą; są stosunkowo mocnymi zasadami.

Jednoetanolamina (kolamina) wrze w temp. 171° pod zwykłym ciśnieniem, a w $74^{\circ}/10$ mmHg; gęstość $d_4^{20} = 1,019$. Jednoetanolaminę znaleziono wśród produktów rozszczepienia pewnych fosfatydów (str. 668).

Dwuetaanolamina wrze w temp. $155^{\circ}/10$ mmHg; gęstość $d_4^{20} = 1,099$.

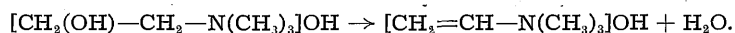
Trójetanolamina wrze w temp. $188\text{--}190^{\circ}/10$ mmHg; gęstość $d_4^{20} = 1,124$. W temp. około 2° zastyga na masę krystaliczną. Trójetanolaminę stosuje się jako dodatek do środków do mycia (płynne mydła, kremy do golenia), jako zmiękcacz włókien podczas przędzenia i tkania, jako środek zwiększający „gryf” włókien i w końcu jako łatwy do regenerowania pochłaniacz CO_2 , H_2S , HCN w procesach oczyszczania ciągłego gazów technicznych od tych domieszek.

Cholina. Wodorotlenek trójmetylo- β -hydroksyetyloamoniowy, czyli cholina $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—N}(\text{CH}_3)_3]\text{OH}$, jest bardzo ważną substancją czynną fizjologicznie.

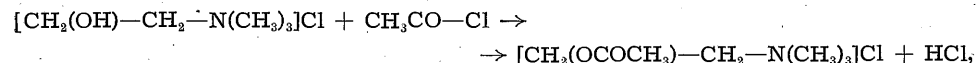
Cholina ma postać kryształów higroskopijnych łatwo rozpuszczalnych w wodzie, o silnym odczynie zasadowym; jej chlorek jest również substancją krystaliczną łatwo rozpuszczalną w wodzie, o odczynie obojętnym.

Cholina ma zdolność obniżania ciśnienia krwi. Ostatnio jest ona uważana za witaminę regulującą procesy asymilowania kwasów tłuszczowych. Brak choliny prowadzi w pewnych przypadkach do zakłócenia przemiany materii i otłuszczenia wątroby.

Podczas gotowania choliny z wodą barytową, jak i pod działaniem bakterii gnilnych, następuje odszczepienie od choliny wody i powstaje nadzwyczaj trująca *neuryna*



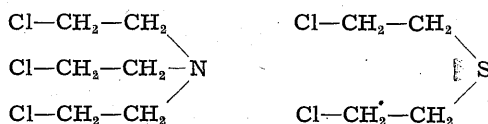
Acetylocholina (pochodna acetylowa choliny), powstająca łatwo np. w postaci chlorku



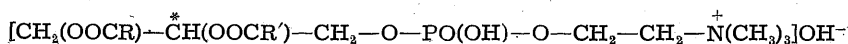
jest jedną z substancji najbardziej silnie działających pod względem fizjologicznym. Ma zdolność gwałtownego obniżania ciśnienia krwi i wywołuje energiczne wzmocnienie perystaltyki kiszek.

Przez działanie trójchlorku fosforu na trójetanolaminę powstaje *trój- β , β' , β'' -chlorotrójetanolamina*, która jest analogiem azotowym siarczku- β ,

β' -dwuchlorodwuetylowego i odznacza się, podobnie jak i ten ostatni, wielką toksycznością i działaniem na skórę



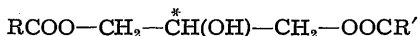
Lecytyny należą do substancji podobnych do tłuszczów, zawierających fosfor i zwanych *fosfatydami*. Lecytyny są mieszanymi glicerydami kwasów tłuszczowych (palmitynowego, stearynowego, oleinowego) i kwasu fosforowego. Przy tym jeden spośród trzech hydroksylów kwasu fosforowego tworzy ester z gliceryną, a drugi — ester z grupą hydroksylową choline lub jednoetanoloaminy. W ten sposób przypuszczalny wzór budowy lecytyn jest następujący:



Budowę tę potwierdza rozkład lecytyn, pod działaniem wody barytowej, na kwasy tłuszczowe, kwas glicerynofosforowy i cholinę (lub kolaminę).

Istnieje wiele izomerycznych lecytyn. Izomeria spowodowana jest tym, że kwas fosforowy może być związany ze skrajnym lub środkowym atomem węgla gliceryny, a pozostałe grupy wodorotlenowe gliceryny mogą być zestryfikowane przez rozmaite kwasy tłuszczowe.

Lecytyny są zazwyczaj optycznie czynne. Jeżeli kwas fosforowy związany jest ze środkowym atomem węgla gliceryny, wówczas asymetryczny atom węgla może powstać tylko w przypadku zestryfikowania przez dwa różne kwasy tłuszczowe



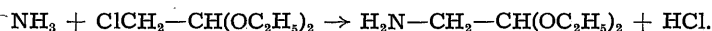
Lecytyny występują w przyrodzie zawsze w postaci mieszaniny kilku związków tej klasy. Lecytyny są dobrze rozpuszczalne w alkoholu i trudno rozpuszczalne w eterze. Dają sole zarówno z kwasami, jak i z zasadami.

Zwykłą lecytynę otrzymuje się z żółtka jaja kurzego, gdzie znajduje się ona w ilości około 9,5%.

Lecytyna zawierająca jednoetanoloaminę nazywa się *kefaliną*. Kefalinę można oddzielić od lecytyn zawierających cholinę dzięki jej trudnej rozpuszczalności w alkoholu.

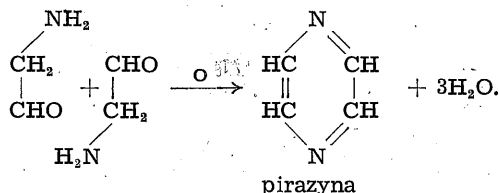
AMINOALDEHYDY I AMINOKETONY

Aldehyd aminooctowy $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ znany jest przeważnie w postaci acetalu. Acetal ten można otrzymać przez działanie amoniakiem na chloroacetal

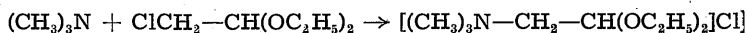


Najprostszym aminoketonem jest aminoaceton $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—NH}_2$. Można go otrzymać przez działanie amoniakiem na chloroaceton lub przez redukcję izonitrozoacetonu $\text{CH}_3\text{—CO—CH=NOH}$, który otrzymuje się przez działanie kwasem azotawym na aceton lub, lepiej, na kwas acetylooctowy (str. 446).

α -Aminoaldehydy i α -aminoketony ulegają łatwo kondensacji, z jednoczesnym utlenieniem na zasady heterocykliczne szeregu pirazynowego (patrz t. II), np.



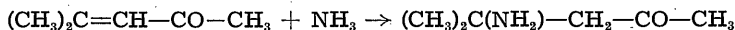
Przez utlenienie choline kwasem azotowym, a także z acetalu, który powstaje przez działanie chloroacetalu na trójmetyloaminę



otrzymano wodorotlenek pochodnej trójmetyloamoniowej aldehydu octowego $[(\text{CH}_3)_3\text{N—CH}_2\text{—CHO}]\text{OH}$.

Taką budowę przypisywano *muskarynie* — zasadzie trującej muchomora. Dalsze badania wykazały jednak, że muskaryna ma zupełnie inny skład.

β -Aminoaldehydy i β -aminoketony powstają łatwo w wyniku przyłączenia amoniaku do aldehydów i ketonów szeregu etylenu, zawierających wiązanie podwójne w pozycji α,β — w stosunku do grupy karbonylowej. Na przykład przez przyłączenie amoniaku do tlenku mezytylu otrzymuje się tzw. dwuacetoaminę



Związki β -aminowe aldehydów i ketonów podczas ogrzewania ulegają rozkładowi wydzielając amoniak i przechodząc z powrotem w nienasycone aldehydy lub ketony.

ZWIĄZKI DWUAZOWE SZEREGU ALIFATYCZNEGO

Podczas działania kwasu azotawego na pierwszorzędowe aminy alifatyczne (str. 257) następuje wymiana grupy aminowej na grupę hydroksylową.

Pierwszorzędowe aminy aromatyczne (w postaci soli) dają pod działaniem kwasu azotawego związki zawierające grupę $=\text{N}_2$, tzw. *związki dwuazowe* (patrz t. II). Związki dwuazowe aromatyczne odkrył G r i e s s w latach 1859—1862. Zyskały one wkrótce wielkie znaczenie techniczne, jako półprodukty do otrzymywania barwników azowych.

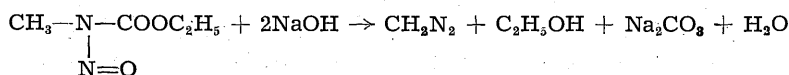
Znacznie później, przez działanie kwasu azotawego na estry α -amino-kwasów, C u r t i u s otrzymał substancje zawierające również grupę $=N_2$. Ponieważ pewne reakcje tych substancji były podobne do reakcji związków dwuazowych aromatycznych, nazwano je estrami kwasów dwuazokarboksylowych.

Najprostsze związki dwuazowe szeregu alifatycznego — dwuazometan itp. — otrzymane były później (P e c h m a n n, 1894), i to w sposób stosunkowo skomplikowany. Obecnie dwuazometan jest ważnym odczynnikiem, mającym szerokie zastosowanie w praktyce laboratoryjnej.

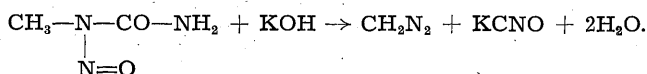
Dwuazometan CH_2N_2 jest najprostszym związkiem dwuazowym szeregu tłuszczowego. Otrzymuje się go przez działanie hydrazyny i alkaliów na chloroform



Dwuazometan można otrzymać w sposób bardziej dogodny przez działanie alkaliów na nitrozometylouretan (str. 750)



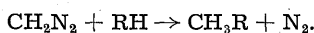
lub na nitrozometylomocznik i inne nitrozometyloamidy



Nitrozoetyloamidy dają odpowiednio *dwuazoetan*. Dwuazoetan i następne człony szeregu są mało zbadane.

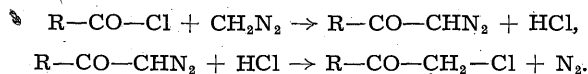
Dwuazometan jest gazem żółtym, bardzo silnie trującym, skraplającym się w temp. 0° na ciecz. Dwuazometan ogrzany do temp. powyżej 200° nadzwyczaj silnie wybuchu. Używa go się obecnie bardzo często jako środka metylującego i do pewnych innych reakcji. Do tego celu zwykle stosuje się świeżo przygotowany roztwór w bezwodnym eterze, dogodny i bezpieczny w użyciu.

Za pomocą dwuazometanu można w wielu związkach zamieniać ruchliwy atom wodoru na grupę metylową

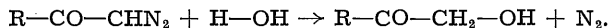


W ten sposób za pomocą dwuazometanu można metylować kwasy karboksylowe, enole, fenole, pewne aminy i związki zawierające grupy NH .

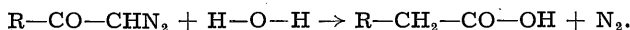
Do bardzo ważnych reakcji należy działanie dwuazometanu na chlorki kwasowe:



Powstające w tej reakcji *dwuazoketony* przechodzą pod działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego w *ketole* (ketonoalkohole, czyli hydroksyketony)

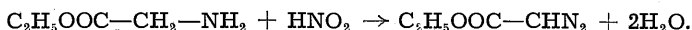


W środowisku alkalicznym dwuazoketony ulegają przegrupowaniu dając sól kwasu będącego najbliższym wyższym homologiem tego kwasu, którego chlorek użyty był jako produkt wyjściowy do otrzymania dwuazoketonu



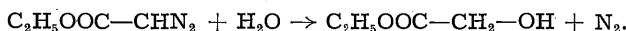
Dwuazometan przechowywany w roztworach eterowych rozkłada się z wytworzeniem produktów polimerycznych $(CH_2)_x$ o nieznannej budowie.

Ester etylowy kwasu dwuazooctowego $CHN_2-COOC_2H_5$ otrzymuje się przez działanie kwasem azotawym na ester etylowy glikokolu

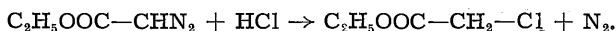


Ester dwuazooctowy jest żółtym, ruchliwym olejem, nierozpuszczalnym w wodzie, o nieprzyjemnym duszącym zapachu. Jest to substancją trującą. Podczas nieostrożnego ogrzewania rozkłada się z wybuchem, zwłaszcza gdy zawiera domieszki. Ester dwuazooctowy dokładnie przemity może być przedestylowany w niewielkich ilościach nawet pod zwykłym ciśnieniem (temp. wrz. około 140°).

Podczas gotowania estru dwuazooctowego z rozcieńczonym kwasem siarkowym powstaje ester kwasu glikolowego



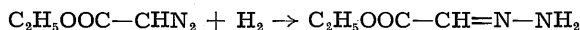
Z chlorowodorem powstaje ester kwasu chlorooctowego



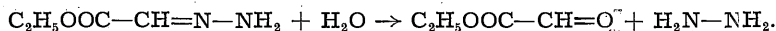
Pod działaniem jodu otrzymuje się ester kwasu dwujodoctowego



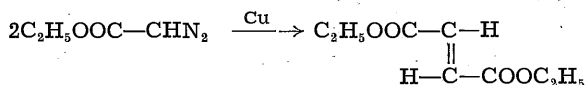
Przez redukcję wodorotlenkiem żelazawym ester dwuazooctowy przechodzi w *ester kwasu hydrazooctowego*



z którego przez gotowanie z kwasem solnym powstaje ester kwasu glio-ksalowego i chlorowodorek hydrazyny

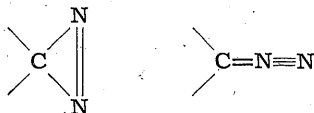


Podczas bardzo ostrożnego i długotrwałego ogrzewania bezwodnego estru dwuazooctowego w obecności miedzi w proszku powstaje ester kwasu fumarowego

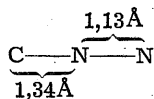


O przyłączaniu estru dwuazooctowego do związków zawierających wiązanie podwójne i potrójne z wytworzeniem związków heterocyklicznych (pirazol i pirazolina) patrz t. II.

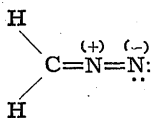
Budowa alifatycznych związków dwuazowych. Alifatycznym związkom dwuazowym Curtius przypisywał budowę z pierścieniem trójczołowym, a Angeli i Thiele zaproponowali wzór liniowy



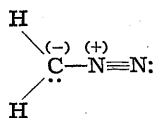
Rozstrzygnięcie zagadnienia budowy tych związków na podstawie jedynie danych chemicznych okazało się niemożliwe. Jednak pomiary elektrograficzne dostarczyły zupełnie przekonujących dowodów budowy liniowej, z następującymi odległościami jąder atomowych w najprostszym dwuazozwiązku szeregu alifatycznego, tj. dwuazometanie



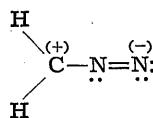
Z punktu widzenia współczesnych poglądów takiej budowie liniowej może odpowiadać jeden z następujących wzorów:



I

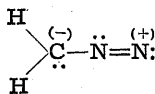


II



III

Wzór



jest bardzo niekorzystny pod względem energetycznym i dlatego mało prawdopodobny.

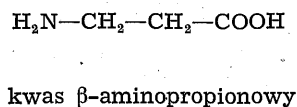
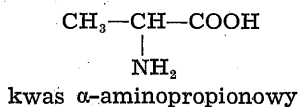
Wzór III odpowiada wzorowi Curtiusa, jeżeli przyjmie się jedno z wiązań C—N za jonowe, a wzory I i II odpowiadają wzorowi Angeliego i Thielego. Stosownie do tych wzorów dwuazometan powinien by mieć znaczny moment dipolowy. Jednak moment dipolowy dwuazometanu wynosi zaledwie $1,4 \cdot 10^{-18}$; a więc oczywiście wzory I, II, III nie odtwarzają budowy cząsteczki CH_2N_2 i zagadnienie to wymaga dalszych badań.

AMINOKWASY

. Związki zawierające jednocześnie grupę aminową i karboksylową nazywamy *aminokwasami*.

Izomeria i słownictwo aminokwasów zawierających grupę aminową pierwszorzędową —NH_2 są zupełnie analogiczne do izomerii i słownictwa hydroksykwasów.

Podobnie jak i hydroksykwasy, rozróżniamy α -, β -, γ - itd. aminokwasy, np.:



Oprócz nazw racjonalnych powszechnie stosuje się nazwy zwyczajowe aminokwasów, np. kwas aminooctowy nazywa się glikokolem, kwas α -aminopropionowy — alaniną, kwas α -aminoizowalerianowy — waliną itd.

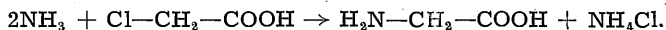
Aminokwasy mogą zawierać dwie i więcej grup aminowych, jak również nie tylko jedną, lecz i kilka grup karboksylowych (aminokwasy wielokarboksylowe).

Aminokwasy oraz ich pochodne są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. α -Aminokwasy są tymi związkami, z których zbudowana jest część białka.

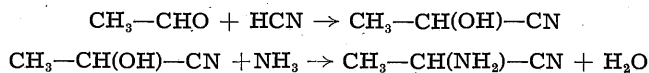
Aminokwasy jednokarboksylowe

Sposoby otrzymywania α -aminokwasów

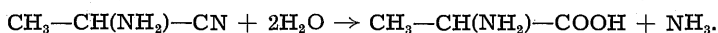
1. Działanie amoniaku na chlorowce podstawione kwasy tłuszczowe



2. Otrzymywanie z cyjanohydryn aldehydów i ketonów (metoda cyjanohydrynowa). Do ważnych sposobów otrzymywania α -aminokwasów należy działanie amoniaku na cyjanohydryny aldehydów i ketonów:

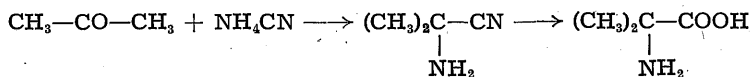


i następna hydroliza aminonitrylu (na aminokwas)



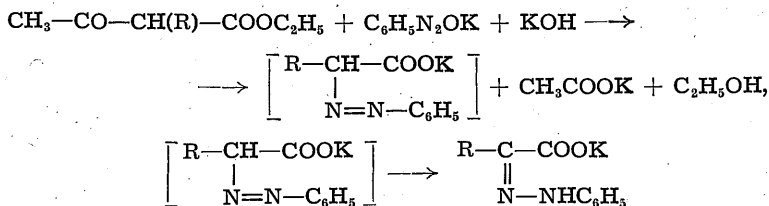
Aminonitryle można również otrzymać przez bezpośrednie działanie cyjanku amonowego na aldehydy i ketony. Reakcja ta nabrała specjalnego

znaczenia, gdy Zjeliński i jego współpracownicy stwierdzili, że cyjanowódór i amoniak lub cyjanek amonowy można zastąpić mieszaniną roztworów wodnych chlorku amonowego i cyjanku potasowego. Odczynniki te w wyniku reakcji podwójnej wymiany dają cyjanek amonowy, który reaguje z aldehydami i ketonami, np.

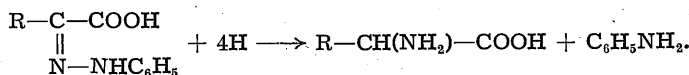


3. Syntezy z estrów mających ruchliwy atom wodoru. Ostatnio dużego znaczenia nabrały syntezy aminokwasów z estru acetylooctowego (str. 533), z estru malonowego (str. 457) i z estru cyjanooctowego (str. 464). Stosując powyższe metody można otrzymać aminokwasy zawierające różne rodniki.

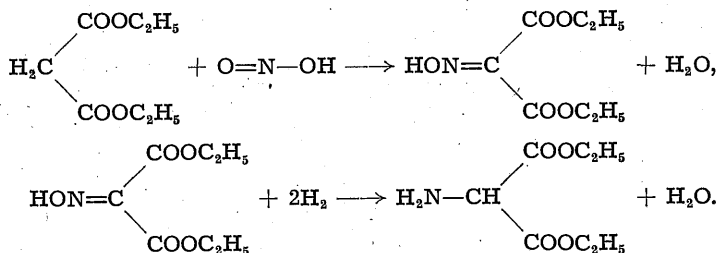
a. Synteza z estru acetylooctowego. Ta nowa metoda syntezy aminokwasów zaproponowana była przez Fieofilaktowa w 1940 r. Przez działanie na jednopodstawione estry acetylooctowe roztworu fenylodwuazanu i następnie alkaliów odszczepia się kwas octowy i powstaje nietrwały związek azowy, który izomeryzuje się na fenylhydrazon odpowiedniego ketonokwasu:



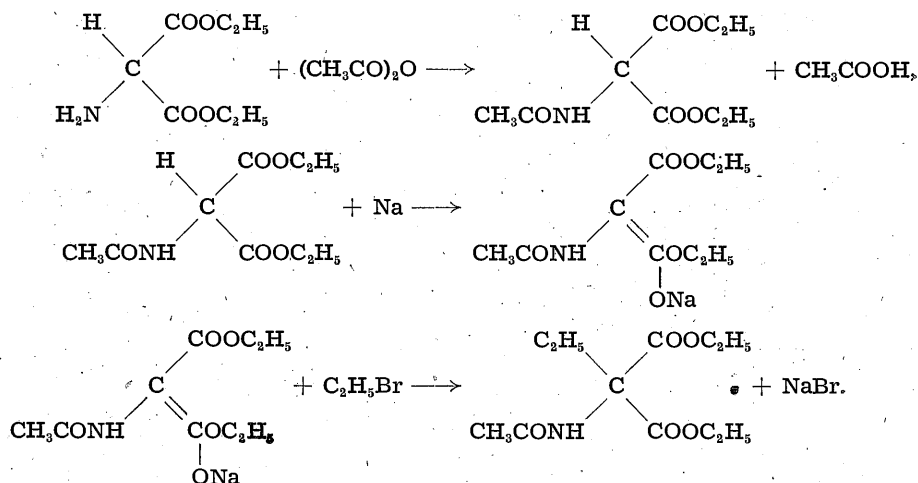
Przez redukcję fenylhydrazonu ketonokwasu cynkiem w roztworze kwasu solnego i alkoholu powstaje α -aminokwas



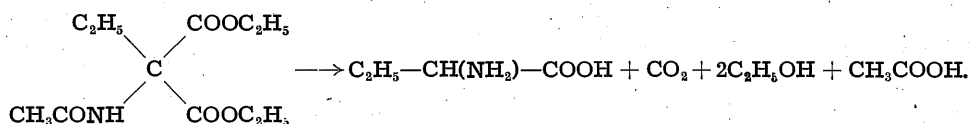
b. Synteza z estru malonowego. Z estru malonowego otrzymuje się ester nitrozomalonowy, który redukuje się wodorem w obecności katalizatora na ester aminomalonowy:



Po zabezpieczeniu grupy aminowej przez acetylowanie otrzymany ester acetyloaminomalonowy alkiluje się przez kolejne działanie sodem i halo-
genkiem alkilu:

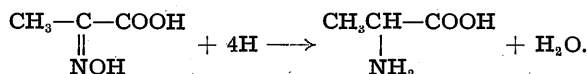


Po hydrolizie i dekarboksylacji otrzymuje się α -aminokwas

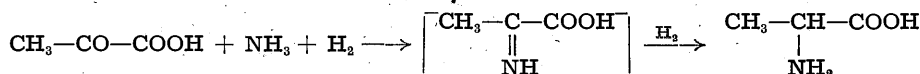


c. Analogicznie syntetyzuje się aminokwasy z estru cyjanooctowego $\text{CH}_2(\text{CN})\text{—COOC}_2\text{H}_5$.

4. Redukcja cyjanopodstawionych kwasów, oksymów lub hydrazonów aldehydo- i ketonokwasów, np.



Szczególnie dogodny jest sposób polegający na jednoczesnym działaniu na ketonokwas amoniaku i wodoru w obecności katalizatora (platyny lub palladu); przejściowo powstaje tu widocznie pochodna iminowa



Za pomocą tej metody syntetyzuje się aminokwasy zawierające atom azotu o ciężarze atomowym 15 („azot znaczony”), których używa się do badań nad zachowaniem się aminokwasów w organizmie żywym.

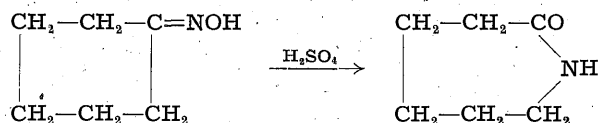
Sposoby otrzymywania β -, γ -, δ - i ϵ -aminokwasów

1. Przyłączenie amoniaku do kwasów nienasyconych. β -Aminokwasy można otrzymać przez działanie amonia-

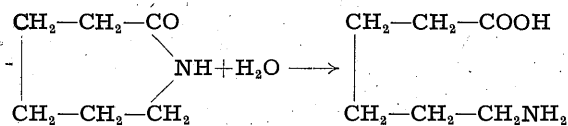
4. Działanie amoniaku na odpowiednie kwasy chlorowcopodstawione. Reakcja analogiczna do otrzymywania α -aminokwasów (patrz str. 673).

Metody 3 i 4 są ogólnymi syntezami aminokwasów o dowolnym położeniu grupy aminowej.

5. Otrzymywanie z oksymów ketonów pierścieniowych. δ -i ε -Aminokwasy otrzymuje się najczęściej z oksymów ketonów pierścieniowych za pomocą tzw. przegrupowania Beckmanna (patrz t. II). Oksym cykloheksanonu izomeryzuje się pod działaniem kwasu siarkowego z powiększeniem pierścienia, w wyniku czego powstaje ε -kaprolaktam



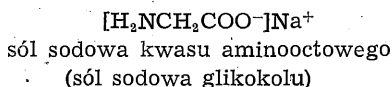
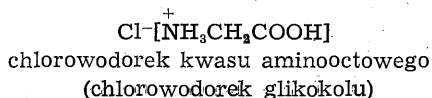
Hydroliza ε -kaprolaktamu prowadzi do kwasu ε -aminokapronowego



Własności. Aminokwasy są substancjami bezbarwnymi, krystalicznymi. Większość z nich łatwo rozpuszcza się w wodzie; wiele aminokwasów ma smak słodki, czasem z pewnym nieprzyjemnym posmakiem.

Aminokwasy topią się z rozkładem w temperaturach wysokich i bliskich sobie. Dlatego oznaczenie temperatury topnienia jest nie wystarczające do zidentyfikowania aminokwasu. Do tego celu służy zazwyczaj oznaczenie zawartości azotu aminowego.

Aminokwasy zawierają jednocześnie zasadową grupę aminową i kwaśną grupę karboksylową, mogą więc dawać sole zarówno z kwasami, jak i z zasadami (związki amfoteryczne):



Roztwory wodne aminokwasów mają odczyn prawie obojętny ($\text{pH} \approx 6,8$). Szereg faktów świadczy o swoistej budowie aminokwasów.

Wiadomo, że słabo zdysocjowane kwasy tłuszczowe dają w roztworach wodnych w widmie ramanowskim linię charakterystyczną dla grupy karboksylowej (częstość ok. 1650 cm^{-1}). Linia ta znika po dodaniu do roztworu kwasu tłuszczowego mocnej zasady, wskutek całkowitej prawie dysocjacji powstającej soli. Ponadto wiadomo, że aminy 1-rzędowe wykazują w wid-

mie ramanowskim intensywne linie o częstości 3320—3380 cm^{-1} . Okazuje się, że w widmie ramanowskim roztworów aminokwasów brak wszystkich tych linii. Jednak po zakwaszeniu roztworu aminokwasu zjawia się linia odpowiadająca grupie karboksylowej, a po zalkalizowaniu — linia charakterystyczna dla grupy aminowej.

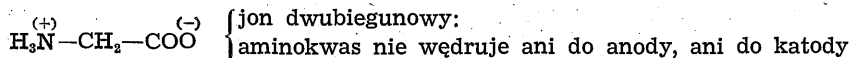
Na podstawie tych faktów należy uznać, że w aminokwasach nie ma ani wolnej grupy aminowej, ani grupy karboksylowej. Aminokwasy są solami wewnętrznymi, w których grupa karboksylowa jest związana jonowo z azotem amoniowym



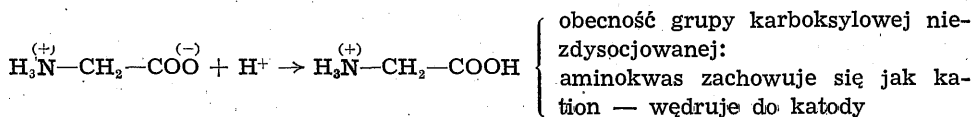
W roztworach wodnych cząsteczki aminokwasów zachowują się jak jony dwubiegunowe. Pod działaniem pola elektrycznego wędrują one do anody lub do katody, w zależności od pH środowiska. W punkcie izoelektrycznym* aminokwasy są elektrycznie obojętne.

Następujące schematy ilustrują przemiany aminokwasów w środowisku wodnym:

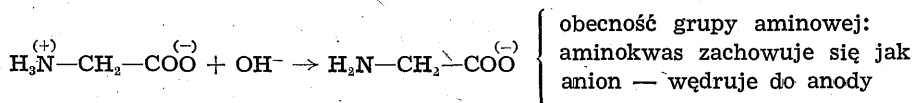
Punkt izoelektryczny



Środowisko kwaśne (pH niższe niż w punkcie izoelektrycznym)



Środowisko alkaliczne (pH wyższe niż w punkcie izoelektrycznym)



Właściwy aminokwasom charakter soli ujawnia się w ich własnościach fizycznych; mają one wysokie temperatury topnienia (tabl. 32), są nietopne, przeważnie rozpuszczają się w wodzie i są słabo (lub wcale) rozpuszczalne w alkoholu.

Pochodne aminokwasów, które nie mogą wytwarzać jonów dwubieguno-

* Punktem izoelektrycznym lub, ściślej, punktem izojonowym nazywają się te wąskie granice pH , w których aminokwas nie wędruje pod działaniem pola elektrycznego ani do anody, ani do katody.

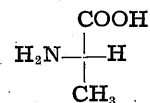
wych (np. estry $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$), rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych i dają się destylować bez rozkładu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tablica 32

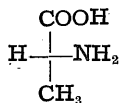
Temperatury topnienia kwasów i aminokwasów alifatycznych

Kwas alifatyczny	Temperatura topnienia °C	Aminokwas	Temperatura topnienia °C
Octowy	16,6	Aminooctowy	292
Propionowy	− 20,7	α-Aminopropionowy	295
Walerianowy	− 34,5	α-Aminowalerianowy	298
Kapronowy	− 1,5	α-Aminokapronowy	327

Wiele aminokwasów ma asymetryczny atom węgla, wskutek czego występuje w postaci izomerów optycznych:



l(+)-alanina



d(−)-alanina

Litery *l* i *d* (lub *L* i *D*), tak samo jak w węglowodanach, oznaczają przynależność danej postaci aminokwasu do szeregu *l* lub *d*, zaś znaki (+) i (−) wskazują kierunek skręcania. Jako związek wyjściowy, z którego budowę porównuje się budowę aminokwasu, przyjęto umownie kwasy *l*- i *d*-mlekowe; konfiguracje tych kwasów ustalono z kolei według aldehydów *l*- i *d*-glicerynowych (str. 547 i nast. oraz 703).

Aminokwasy wchodzące w skład białek i większości innych związków występujących w przyrodzie należą do szeregu *l*; odmiany *d* spotyka się stosunkowo rzadko. Wchodzą one w skład pewnych antybiotyków, np. gramicydyny *S*.

Należy zanotować ciekawą różnicę fizjologiczną pomiędzy aminokwasami szeregu *l* i *d*. Większość aminokwasów szeregu *d* ma smak słodki, natomiast kwasy szeregu *l* są gorzkie lub bez smaku.

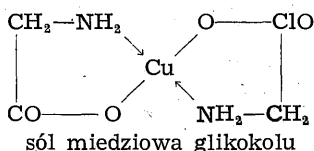
Aminokwasy otrzymane syntetycznie są racematami; większość z nich ma smak słodki. *d*-Aminokwasy nie są, z reguły, przyswajane przez zwierzęta. W celu rozdzielania aminokwasów na antypody optyczne stosuje się metody chemiczne, mikrobiologiczne i enzymatyczne (str. 517 i nast.).

Aminokwasy, podobnie jak i zwykłe kwasy karboksylowe, dają wiele reakcji charakterystycznych dla związków mających grupę karboksylową. Tworzą sole, estry, amidy i chlorki kwasowe. Podczas powstawania estrów, amidów i chlorków kwasowych reaguje niezdysocjowana grupa

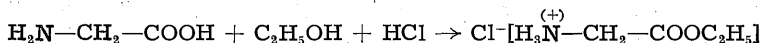
karboksylowa, wskutek czego reakcje te zachodzą z aminokwasami trudniej niż z kwasami alifatycznymi. Obok tych reakcji aminokwasy dają również charakterystyczne reakcje amin.

I. Reakcje charakterystyczne dla kwasów alifatycznych

1. **Tworzenie soli z zasadami.** Aminokwasy, podobnie jak i kwasy alifatyczne, tworzą sole. Oprócz zwykłych soli mogą aminokwasy tworzyć w pewnych warunkach wewnętrzne sole zespolone z kationami metali ciężkich. Bardzo charakterystyczne są dla α -aminokwasów pięknie krystalizujące i intensywnie zabarwione na niebiesko wewnętrzne sole zespolone miedzi



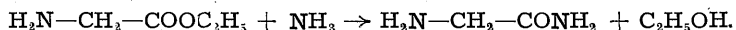
2. **Tworzenie estrów.** Estrы aminokwasów powstają (zwykle w postaci soli) przez działanie alkoholu i chlorowodoru na aminokwasy



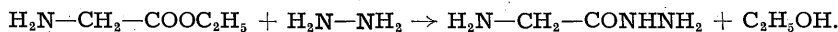
Estry aminokwasów są cieczami łatwo destylującymi pod zmniejszonym ciśnieniem. Były wykorzystane do rozdzielania mieszanin aminokwasów (E. Fischer).

Estry aminokwasów bardzo łatwo wchodzą w reakcje:

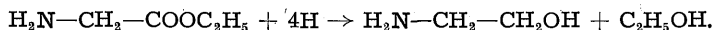
a. Pod działaniem amoniaku lub amin przechodzą w amidy aminokwasów



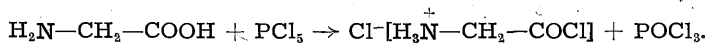
b. Pod działaniem hydrazyny tworzą hydrazydy aminokwasów



c. Pod działaniem sodu (w alkoholu amylovym) lub wodorku litowoglinowego LiAlH_4 redukują się do aminoalkoholi



3. **Tworzenie chlorków kwasowych.** Chlorki aminokwasów powstają przez działanie na aminokwasy pięciochlorku fosforu

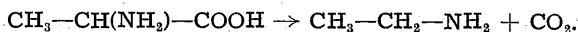


Są one bardzo nietrwałe i istnieją tylko w postaci soli. Bardziej trwałe są chlorki acylowanych aminokwasów



które mają duże zastosowanie w syntezie peptydów (str. 693).

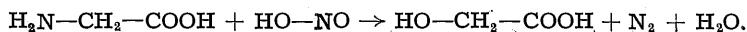
4. Reakcja dekarboksylacji. Przez odszczepienie od aminokwasów grupy karboksylowej powstają aminy



II. Reakcje charakterystyczne dla amin

1. Wytwarzanie soli z kwasami. Aminokwasy, podobnie jak i aminy, dają sole z kwasami mineralnymi.

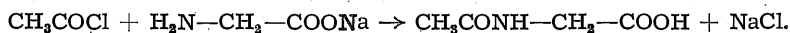
2. Działanie kwasu azotawego. Pod działaniem kwasu azotawego powstaje hydroksykwas i wydziela się azot i woda



Reakcja ta ma zastosowanie do ilościowego oznaczania grup aminowych w aminokwasach, jak również w białkach i produktach ich rozkładu.

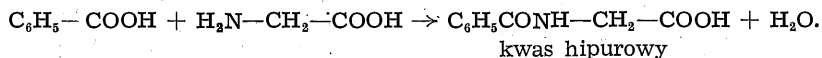
Estry α -aminokwasów wytwarzają z kwasem azotawym dostatecznie trwałe i reaktywne związki dwuazowe (str. 671 i nast.).

3. Tworzenie pochodnych N-acylowych. Aminokwasy reagują z chlorkami i bezwodnikami kwasów tworząc pochodne N-acylowe aminokwasów. Reakcja w środowisku wodno-alkalicznym lub w środowiskach niewodnych przebiega do końca, gdyż reaguje grupa aminowa, a nie amoniowa



Pochodne N-acylowe aminokwasów mają duże znaczenie w syntezie peptydów (str. 693).

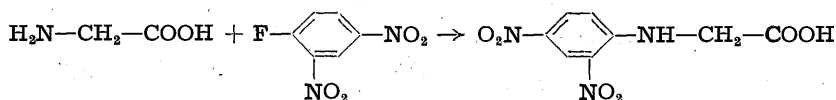
Pewne acylowane aminokwasy mają znaczenie biologiczne. Z ich powstawaniem związane jest unieszkodliwianie substancji trujących, wysysanych z kiszek do krwi. Na przykład trujący kwas benzoesowy jest wiązany przez glikokol i wydalany z organizmu z moczem, w postaci kwasu hipurowego



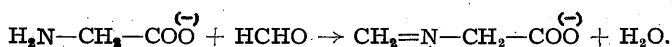
4. Otrzymywanie N-alkilowanych aminokwasów. Podczas działania na aminokwasy halogenków alkilowych (lub siarczanów alkilowych) powstają związki jedno- lub dwualkilowane (przy azocie), nazywane inaczej aminokwasami drugo- i trzeciorzędowymi. Podczas dalszego alkilowania mogą powstawać czwartorzędowe zasady amoniowe, których sole wewnętrzne noszą nazwę *betain*.

Ważne są pochodne 2,4-dwunitrofenylowe aminokwasów, które stosuje się do charakteryzowania aminokwasów oraz podczas rozdzielania ich mieszanin, jak również w celu określenia budowy peptydów i białek. Pochodne 2,4-dwunitrofenylowe otrzy-

muje się przez działanie na aminokwasy 2,4-dwunitrochlorobenzenu lub 2,4-dwunitrofluorobenzenu w środowisku alkalicznym, np.



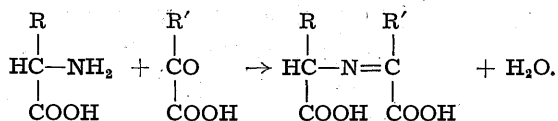
5. Reakcja z aldehydami. Aminokwasy reagują łatwo z aldehydami. Reakcja zachodzi w środowisku alkalicznym według równania



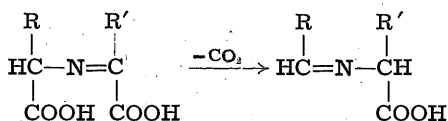
Powstające w tej reakcji pochodne alkilidenowe mają własności kwasowe; można je miareczkować jak kwasy alifatyczne.

Reakcją tą posługujemy się w celu ilościowego oznaczenia aminokwasów.

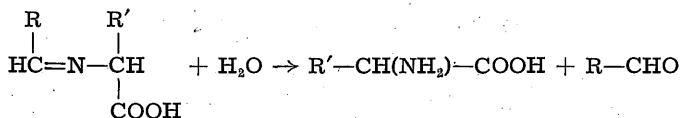
6. Reakcja z ketonokwasami. Aminokwasy reagują również z ketonokwasami. W pierwszym stadium reakcji grupa aminowa reaguje z grupą karbonylową ketonokwasu, tworząc nietrwałą pochodną iminową



W powstałym związku pośrednim wiązanie podwójne przesuwają się, z jednoczesnym odszczepieniem dwutlenku węgla i wędrówką atomu wodoru

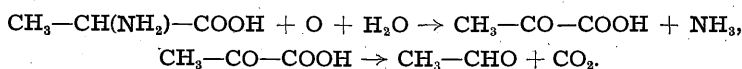


Po hydrolizie powstaje nowy aminokwas i aldehyd



Reakcja ta nazywa się *przeaminowaniem*. W organizmie zwierzęcym reakcja przeaminowania została odkryta w 1937 r. przez Braunszteina i Kricmana.

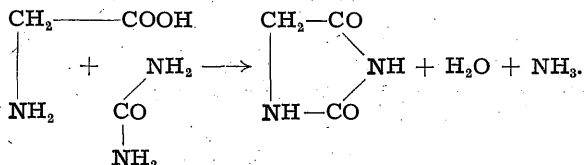
7. Reakcja odaminowania. Aminokwasy mogą być odaminowane. Na przykład podczas utleniania aminokwasu zachodzi odszczepienie amoniaku i powstaje ketonokwas, który rozkłada się na aldehyd i dwutlenek węgla:



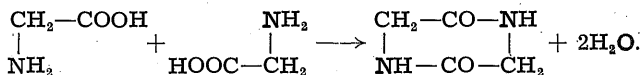
Procesy odaminowania i dekarboksylacji mogą zachodzić w łagodnych (fizjologicznych) warunkach pod działaniem specyficznych enzymów.

III. Reakcje charakterystyczne dla związków o funkcji mieszanej

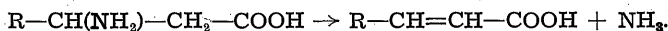
1. Powstawanie hydantoin. α -Aminokwasy mogą reagować z jednoczesnym udziałem grupy aminowej i karboksylowej; np. podczas reakcji z mocznikiem powstają *hydantoiny* (patrz t. II)



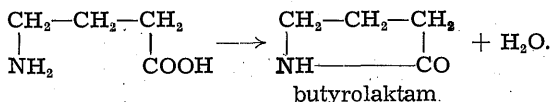
2. Przemiany aminokwasów podczas ogrzewania. α -Aminokwasy lub, jeszcze lepiej, ich estry tworzą podczas ogrzewania, podobnie jak α -hydroksykwasy, „bezwodniki pierścieniowe”, nazywane *dwuketopiperazynami*



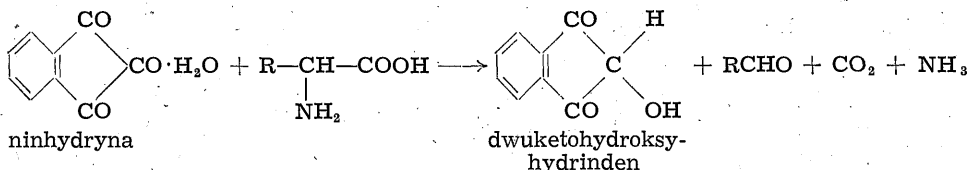
β -Aminokwasy odszczepiają od sąsiednich atomów węgla grupę aminową i wodór i tworzą kwasy nienasycone



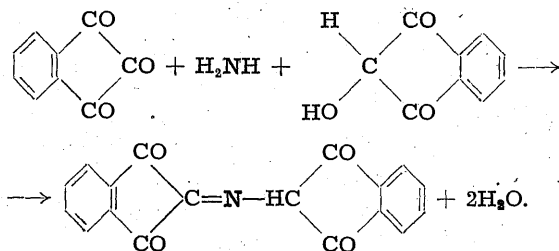
γ -, δ - i ϵ -aminokwasy, podobnie jak i odpowiednie hydroksykwasy, łatwo odszczepiają wodę i ulegają cyklizacji tworząc wewnętrzne amidy — *laktamy*



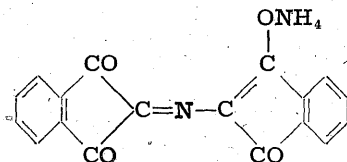
3. Reakcja ninhydrynowa. Specyficznym odczynnikiem na α -aminokwasy jest *ninhydryna*, czyli trójketohydrynden (patrz t. II). Aminokwas ogrzewany z ninhydryną utlenia się i rozkłada na aldehyd, dwutlenek węgla i amoniak



Wydzielający się amoniak kondensuje się z drugą cząsteczką ninhydryny oraz z produktem jej redukcji — dwuketohydroksyhydrindenem



Sól amonowa odmiany enolowej powstałego związku



zabarwiona jest na intensywny kolor niebieskofioletowy.

Kwasy karboksylowe z jedną grupą aminową

Kwas aminooctowy (glikokol, glicyna) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Glikokol (z greck. *glikos* — słodki, *kolla* — klej) ma smak słodki; zwykle powstaje na skutek hydrolitycznego rozszczepienia kleju zwierzęcego (żelatyny), przez gotowanie z kwasami lub alkaliami.

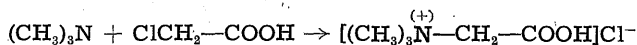
Glikokol jest pierwszym aminokwasem wydzielonym podczas hydrolizy ciał białkowych (1820 r.). Duże jego ilości zawarte są w białku jedwabiu (fibroina jedwabiu). Glikokol otrzymuje się syntetycznie przez działanie amoniakiem na kwas chlorooctowy (str. 673).

Glikokol jest substancją krystaliczną, rozpuszczalną w wodzie i nierozpuszczalną w bezwodnym alkoholu.

Metyloglikokol (metyloglicyna, sarkozyna) $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ powstaje przez rozszczepienie wyciągu mięśniowego — kreatyny — oraz przez rozszczepienie alkaloidu kofeiny. Metyloglicynę otrzymuje się syntetycznie z kwasu chlorooctowego i metyloaminy.

Betaina $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}-\text{CH}_2-\text{COO}^{(-)}$. Jest to substancja bardzo rozpowszechniona w przyrodzie. Betaina wchodzi w skład roślin; jej występowanie zostało stwierdzone w pewnych ślimakach i rakowatych (w krabach). Po raz pierwszy została wydzielona z buraka cukrowego (*Beta vulgaris*). Podczas fabrykacji cukru betaina gromadzi się w dużych ilościach w me-

lasie. Betainę otrzymuje się syntetycznie w postaci chlorowodoru przez reakcję trójmetyloaminy z kwasem chlorooctowym

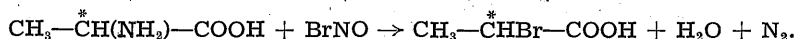


Betaina jest najprostszym przedstawicielem klasy betain (str. 684).

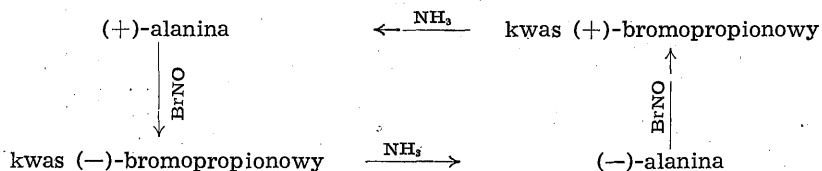
Kwas α -aminopropionowy (α -alanina) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$. Alanina optycznie czynna, czyli $l(+)$ -alanina, wchodzi w skład wszystkich białek. W dużych ilościach znajduje się w fibroinie jedwabiu (25%). Alanina była otrzymana po raz pierwszy, za pomocą syntezy cyjanohydrynowej, z aldehydu octowego, amoniaku i cyjanowodoru. Jest to pierwszy aminokwas otrzymany syntetycznie (1851 r.).

Obydwie odmiany optycznie czynne: l - i d -alaniny otrzymane były przez E. F i s c h e r a, przez działanie amoniaku na optycznie czynne kwasy (kwasy bromopropionowe).

Przez działanie bromku nitrozyłu na optycznie czynne alaniny powstają optycznie czynne kwasy bromopropionowe, według równania



Te kwasy mają przeciwny kierunek skręcania płaszczyzny polaryzacji niż kwasy bromopropionowe, z których była otrzymana alanina pod działaniem amoniaku. W ten sposób udało się Fischerowi przeprowadzić następujący cykl przemian:



Zachodzi tu zatem przekształcenie Waldena (str. 701 i nast.). Taki cykl przemian można przeprowadzić ze wszystkimi α -aminokwasami.

Kwas α -aminoizowalerianowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$ nosi nazwę *waliny*. $l(+)$ -Walina była wykryta po raz pierwszy w kiełkach roślin. Występuje ona w niewielkiej ilości we wszystkich białkach.

Kwas α -aminoizokapronowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$ nazywa się również *leucyną*. Naturalna, lewoskrętna $l(-)$ -leucyna wykryta była już na początku ubiegłego wieku (1818 r.) w zgniłym serze i następnie wydzielona z produktów hydrolizy tkanek mięśniowych (1820 r.). Znajduje się ona w znacznych ilościach wśród produktów hydrolizy większości białek; np. podczas hydrolizy hemoglobiny powstaje do 29% leucyny.

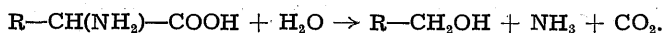
Optycznie czynne leucyny ulegają łatwo racemizacji. Nieczynną *dl*-leucynę otrzymuje się przez działanie amoniakiem na kwas bromoizokapronowy.

l(-)-Leucyna krystalizuje w postaci białych płatków, trudno rozpuszczalnych w wodzie.

Izoleucyna $C_2H_5-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$. *l*(+)-Izoleucyna, skręcająca w prawo, znaleziona była w melasie jako domieszka leucyny. Wchodzi łącznie z leucyną w skład większości białek. Izoleucyna ma dwa asymetryczne atomy węgla, może więc istnieć w czterech odmianach optycznie czynnych i dwu nieczynnych.

Leucyna, izoleucyna i walina łatwo tworzą kryształy mieszane i trudno jest oddzielić je od siebie.

Podczas fermentacji alkoholowej leucyna tworzy alkohol izoamylowy, a izoleucyna — alkohol amylowy optycznie czynny. W tych samych warunkach walina zamienia się na alkohol izobutyłowy. Alkohole powstają z aminokwasów według równania



Alkohole zawarte w oleju fuzlowym (str. 205) powstają z białek (ściślej — z aminokwasów, które są produktami hydrolizy białek).

Kwas β -aminopropionowy $H_2NCH_2-CH_2COOH$ (β -alanina). β -Alanina wchodzi w skład witaminy — *kwasu pantotenowego* (patrz. t. II) — która jest czynnikiem wzrostowym. Poza tym znajduje się w substancji ekstrahowanej z mięśni: karnozynie*. Nie wykryto β -alaniny w ciałach białkowych. β -Alanina tworzy bezbarwne kryształy, rozpuszczalne w wodzie i trudno rozpuszczalne w alkoholu, topiące się w temp. około 200° .

Kwas ϵ -aminokapronowy $H_2NCH_2-(CH_2)_3-CH_2-COOH$ podczas ogrzewania ulega łatwo cyklizacji na ϵ -kaprolaktam, który ma duże znaczenie jako produkt wyjściowy do otrzymywania włókna sztucznego — *kapronu* (*steelonu*, str. 725).

Aminokwasy dwukarboksylowe

Podczas hydrolizy białek, oprócz aminokwasów jednokarboksylowych, powstają aminokwasy dwukarboksylowe

$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-COOH$
kwas *l*(+)-asparaginowy, czyli
aminobursztynowy

$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$
kwas *l*(+)-glutaminowy, czyli
 α -aminoglutarowy

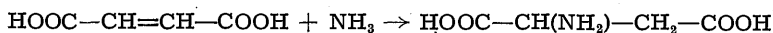
Obydwa te kwasy można otrzymać syntetycznie.

Aminokwasy dwukarboksylowe mają odczyn kwaśny, a nie obojętny, jak aminokwasy jednokarboksylowe. Poza tym reakcje aminokwasów

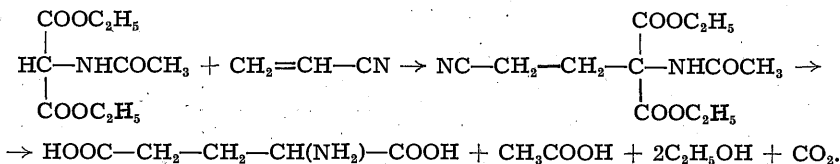
* Karnozyna była wydzielona po raz pierwszy przez Hulewicza (1867—1933).

dwukarboksylowych są analogiczne do reakcji aminokwasów jednokarboksylowych.

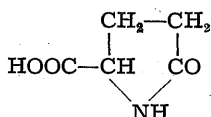
Kwas asparaginowy powstaje przez przyłączenie amoniaku do kwasu fumarowego lub maleinowego



Kwas glutaminowy można otrzymać przez działanie akrylonitrylu na ester acetyloaminomalonowy. Po hydrolizie powstałego produktu kondensacji i odszczepieniu dwutlenku węgla wydzieli się kwas glutaminowy

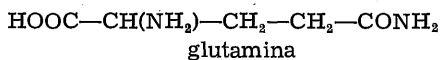
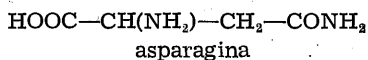


Kwas glutaminowy jest nie tylko α -aminokwasem, lecz i γ -aminokwasem, łatwo więc tworzy podczas ogrzewania pochodną butyrolaktamu



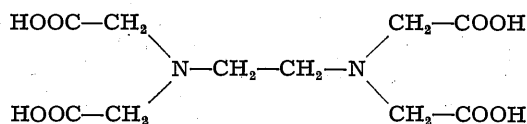
która nosi nazwę kwasu α -pirolidynokarboksylowego (patrz t. II).

Aminokwasy dwukarboksylowe wchodzą w skład białek i występują w przyrodzie w postaci jednoamidów:



Asparagina była wykryta po raz pierwszy w kielkach szparagów (*Asparagus officinalis*). Duże jej ilości gromadzą się w kielkach i pędach roślin wyrosłych w ciemności (pędy nadwątłone).

Do aminokwasów dwukarboksylowych i trójkarboksylowych mogą być zaliczone aminokwasy drugo- i trzeciorzędowe z dwoma lub trzema rodnikami zawierającymi grupy karboksylowe, np. *kwas iminodwuooctowy* $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ i *kwas nitrylotrójoctowy* (trójglikoloamidowy) $\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_3$. Można je otrzymać przez działanie kwasu chlorooctowego na kwas aminoocetowy. Bardziej złożone związki tego typu, np. produkt powstający w reakcji etylenodwuaminy z nadmiarem kwasu chlorooctowego, tzw. *kwas etylenodwuaminoczerooctowy*

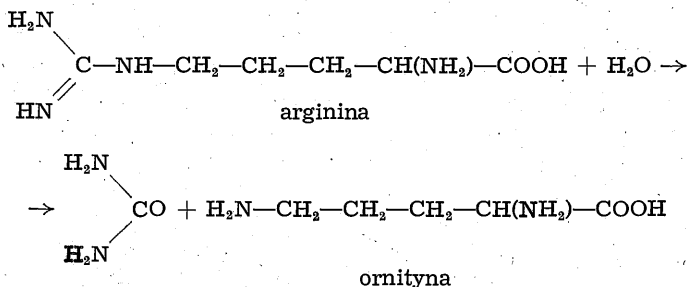


znajdują zastosowanie w postaci soli dwusodowej do zmiękczenia wód przemysłowych, w fotografii barwnej i w chemii analitycznej.

Dwuaminokwasy jednokarboksylowe

W skład większości białek wchodzi kwas α, ϵ -dwuaminokapronowy $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, zwany *l*(+)-lizyną. Pośród produktów hydrolizy alkalicznej białek został wykryty jeszcze jeden dwuaminokwas — kwas α, δ -dwuaminowalerianowy, czyli *l*(+)-ornityna $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. Obydwa te aminokwasy zostały otrzymane syntetycznie.

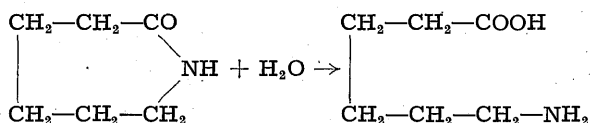
Ornityna nie jest częścią składową białek, lecz tworzy się w wyniku rozkładu *argininy* (kwas δ -guanidyno- α -aminowalerianowy), wchodzącej w skład białek



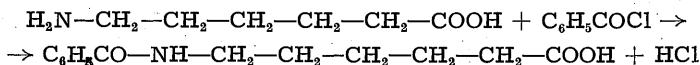
Przemiana taka zachodzi w organizmie zwierzęcym pod działaniem enzymu *arginazy*.

Ornityna wchodzi w skład antybiotyku — gramicyny S.

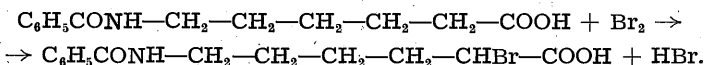
Lizynę otrzymuje się z ϵ -kaprolaktamu (str. 677). W tym celu hydrolizuje się kaprolaktam na kwas ϵ -aminokapronowy



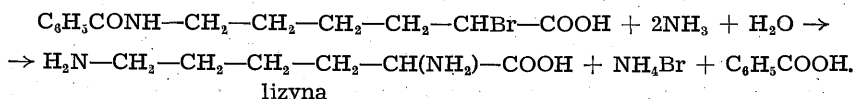
Następnie zabezpiecza się grupę aminową przez działanie chlorkiem benzoilu



i działając bromem w obecności fosforu wprowadza się chlorowiec w pozycję α



Następnie zamienia się chlorowiec na grupę aminową, a resztę benzoilową odszczepia przez hydrolizę:



W sposób analogiczny syntetyzuje się ornitynę z δ -walerolaktamu.

Obecność w dwuaminokwasach drugiej grupy aminowej powoduje ich wyraźne własności zasadowe. Tworzą one dwa rodzaje soli, np. chlorowodorek i dwuchlorowodorek lizyny. Poza tym ich reakcje są analogiczne do reakcji α -aminokwasów.

Podczas gnicia ciał białkowych i podczas dekarboksylacji lizyny i ornityny powstają dwuaminy (por. również str. 451 i nast.) zwane *ptomainami*. Z lizyny powstaje wtedy pięciometylenodwuamina *kadaweryna* $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, a z ornityny — czterometylenodwuamina *putrescyna* $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

Aminokwasy zawierające inne grupy funkcyjne

Hydroksyaminokwasy

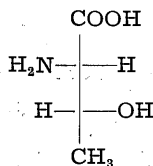
W skład białek wchodzi dwa β -hydroksy- α -aminokwasy: β -hydroksyalanina i kwas β -hydroksy- α -aminomasłowy.

β -Hydroksyalanina $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, czyli *l*(-)-seryna, została wydzielona w dużych ilościach z kleju kokonów jedwabnika (substancja białkowa, zwana *serycyną*).

Kwas β -hydroksy- α -aminomasłowy, czyli treonina, był wydzielony po raz pierwszy przez Zjelińskiego i Sadikowa z piór gęsi (1923 r.).

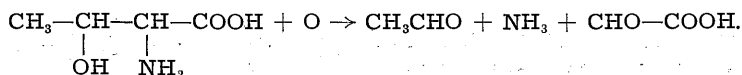
Budowa treoniny $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ została udowodniona dopiero w 1935 r. Treonina zawiera dwa asymetryczne atomy węgla i wskutek tego tworzy cztery antypody optyczne i dwa racematy.

W przyrodzie występuje tylko jeden z antypodów, o konfiguracji



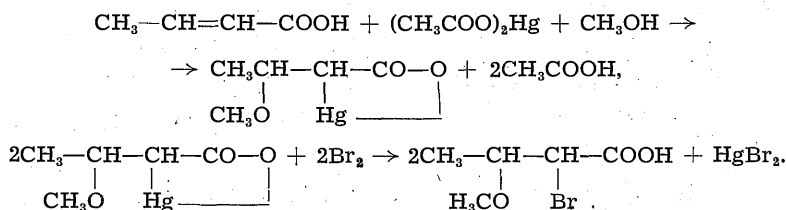
Do własności charakterystycznych β -hydroksy- α -aminokwasów należy łatwość, z jaką utleniają się pod działaniem kwasu nadjodowego oraz czterooctanu ołowiu. Utlenienie powoduje zerwanie wiązania pomiędzy atomami węgla w pozycji α, β .

Hydroksyaminokwasy poddane utlenianiu rozkładają się na aldehyd, amoniak i kwas glioksalowy

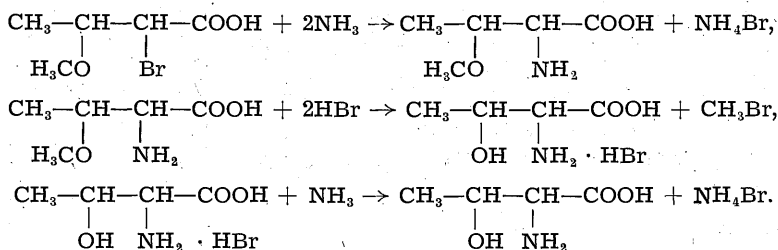


Reakcję tę dają wszystkie związki mające przy sąsiednich atomach węgla dwie grupy wodorotlenowe albo grupę wodorotlenową i aminową (por. str. 554 i nast.).

β -Hydroksy- α -aminokwasy można syntetyzować z kwasów nienasyconych. Na przykład działając octanem rtęciowym na kwas krotonowy w środowisku alkoholu metylowego otrzymuje się β -metoksy- α -rtęciopochodną kwasu masłowego, w której można łatwo wymienić rtęć na chlorowiec. W wyniku powstaje kwas β -metoksy- α -bromomasłowy

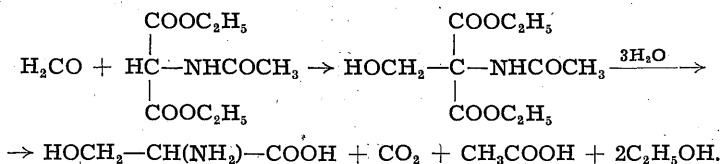


Po zaminowaniu i potraktowaniu bromowodorem otrzymuje się *kwas β -hydroksy- α -aminomasłowy*:

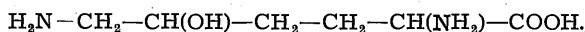


W ten sposób z kwasu akrylowego otrzymuje się *serynę*.

Serynę można również łatwo zsyntetyzować przez kondensację aldehydu mrówkowego z estrem acetyloaminomalonowym



W pewnych białkach znaleziono, oprócz β -hydroksy- α -aminokwasów, kwas δ -hydroksy- α,ϵ -dwuaminokapronowy, inaczej *hydroksylizynę*

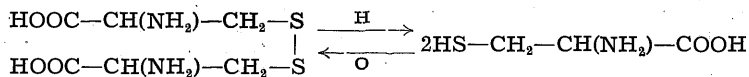


Aminokwasy zawierające siarkę

W skład białek wchodzi kilka aminokwasów zawierających siarkę, np. cystyna, metionina, lantionina i in.

Cystyna $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ znajduje się w dużych ilościach w białkach tkanek okrywających (róg, wełna, włosy, pióra). Z rogu można wydzielić 6–7%, a z włosów ludzkich —

13—14% cystyny. Cystyna bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie. Dwutiol-grupa cystyny łatwo redukuje się do grupy tiolowej, wskutek tego z cystyny powstaje *cysteina* (β -tioloalanina). Przez utlenienie tej ostatniej można otrzymać z powrotem cystynę

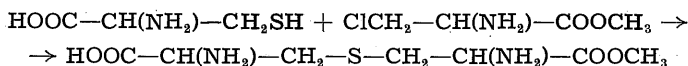


Cystynę zwykle wydziela się spośród produktów hydrolizy ciał białkowych; cysteinę otrzymuje się przez redukcję cystyny. Cysteinę można również syntetyzować z seryny przez działanie na nią pięciosiarczkiem fosforu. Podczas utleniania bromem grupa tiolowa cysteiny utlenia się na sulfonową i powstaje *kwask cysteinowy* $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, który podczas ogrzewania z wodą w rurze zatopionej odszczepia CO_2 i przechodzi w *taurynę*.

Tauryna $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ należy do klasy kwasów aminosulfonowych. Wykryto ją w produktach hydrolizy żółci byków (z łac. *taurus* — byk), których główną częścią składową jest *kwask taurocholowy* ($\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4$) $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$. Tauryna występuje w ekstrakcie mięsnym i w pewnych organach zwierząt niższych.

Metionina $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ została wykryta w białkach dopiero w r. 1928. Znajduje się w białku krwi, protoplazmy itd. Metionina łatwo rozpuszcza się w wodzie.

Lantionina. Podczas działania estru metylowego kwasu β -chloro- α -aminopropionowego na cysteinę powstaje ester aminokwasu zwanego lantioniną



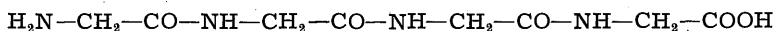
Lantioninę wydzielono z wielu białek zawierających cysteinę.

Polipeptydy

Podczas działania amoniaku na aminokwasy lub pewne ich pochodne powstają amidy aminokwasów. Analogicznie można sobie wyobrazić powstawanie wiązania amidowego pomiędzy dwoma cząsteczkami aminokwasów



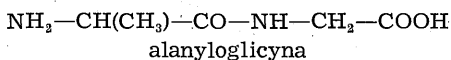
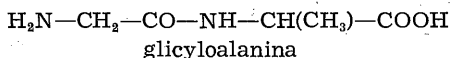
W ten sposób można łączyć trzy, cztery i więcej cząsteczek aminokwasu (jednego i tego samego lub różnych) na jedną cząsteczkę złożoną



E. Fischer zaproponował, aby tego rodzaju pochodne aminokwasów nazywać *polipeptydami*. Rozróżnia się dwupeptydy, trópeptydy, cztero-

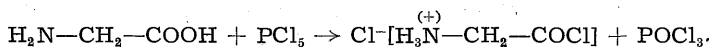
peptydy itd., zależnie od liczby reszt aminokwasów wchodzących w skład cząsteczki polipeptydu. Wiązanie $-\text{CO}-\text{NH}-$, charakterystyczne dla tych związków, nazywa się wiązaniem *peptydowym*. Nazwy te podkreślają pokrewieństwo tych związków z *peptonami*, produktami częściowego rozszczepienia ciał białkowych.

Nazwy polipeptydów tworzy się z nazwy reszty kwasowej aminokwasu, który reaguje swoją grupą aminową i zachowuje wolną grupę karboksylową

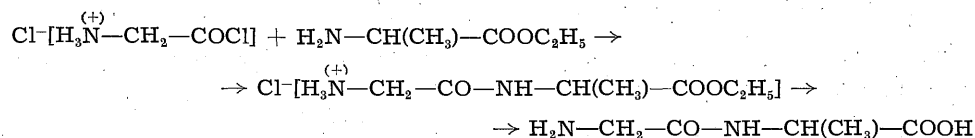


Sposoby otrzymywania

1. **Reakcje soli chlorków aminokwasów z aminokwasami.** Przez działanie pięciochlorkiem fosforu na aminokwasy (w obecności chlorku acetylu) można otrzymać chlorowodorki chlorków aminokwasów

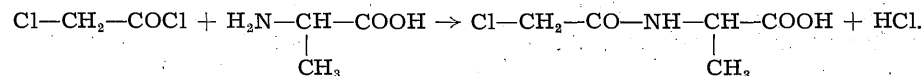


W reakcji soli chlorków aminokwasów z estrami aminokwasów powstają sole estrów dwupeptydów, które poddane hydrolizie dają dwupeptydy

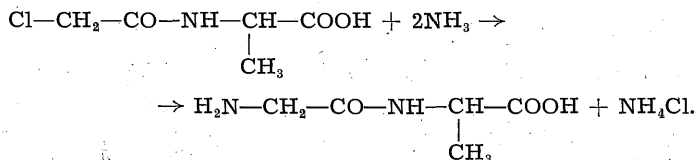


Jednak chlorowodorki chlorków aminokwasów są bardzo nietrwałe i wiele aminokwasów nie daje takich soli. Dlatego zaproponowano jeszcze inne sposoby syntezy peptydów.

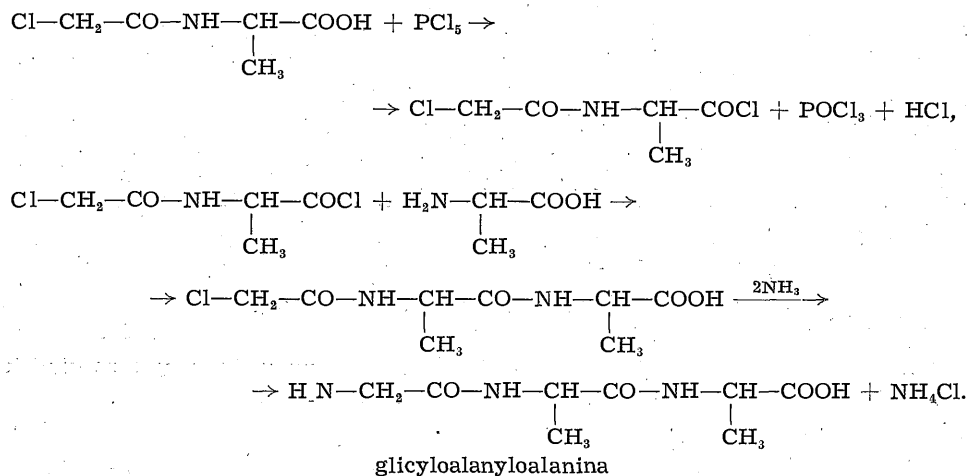
2. **Działanie chlorków α -chlorowcokwasów na aminokwasy.** Podczas działania chlorku α -chlorowcokwasu na aminokwas powstaje pochodna chlorowcoacylowa aminokwasu



Przez wymianę chlorowca pochodnej chlorowcoacylowej na grupę aminową można otrzymać dwupeptyd



Przez działanie PCl_5 na pochodną chlorowcoacylową aminokwasu można otrzymać chlorek dwupeptydu, który w reakcji z nową cząsteczką aminokwasu i amoniakiem daje trójpetyd:

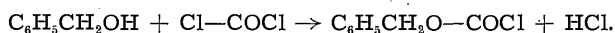


Wprowadzając rozmaite aminokwasy i zmieniając kolejność ich wprowadzenia można syntetyzować polipeptydy zawierające reszty rozmaitych aminokwasów. W ten sposób Fischer zsyntetyzował polipeptyd składający się z 18 reszt aminokwasów (str. 696).

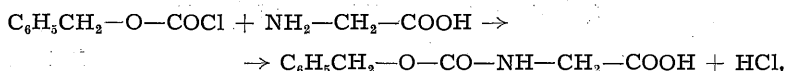
3. Działanie chlorków N-acylowanych aminokwasów na aminokwasy. W tej metodzie podczas otrzymywania chlorków aminokwasów (lub peptydów) zabezpiecza się uprzednio grupę aminową przez acylowanie. Wybór „grupy zabezpieczającej” ma decydujące znaczenie. Powinna ona łatwo się odszczepiać, i to tak, aby jednocześnie nie zachodziła hydroliza wiązania peptydowego w otrzymanym peptydzie. Proponowano różne sposoby zabezpieczenia grupy aminowej.

Jednym z najlepszych sposobów zabezpieczenia grupy aminowej jest zaproponowany w r. 1932 przez Bergmanna. Polega on na zabezpieczeniu grupy aminowej za pomocą reszty estru benzyłowego kwasu chloromrówkowego.

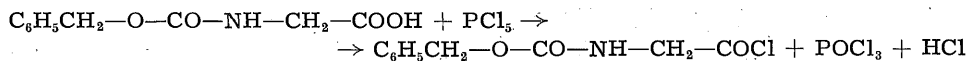
Przez działanie fosgeny na alkohol benzyłowy (patrz t. II) powstaje ester benzyłowy kwasu chloromrówkowego



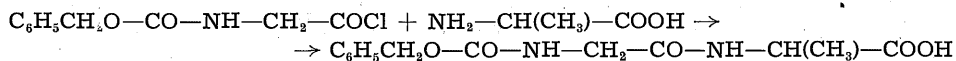
Przez działanie tego estru na aminokwas lub peptyd w środowisku alkalicznym powstaje pochodna tego estru i aminokwasu lub peptydu



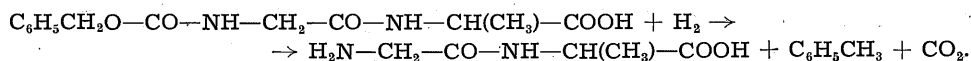
z której pod działaniem pięciochlorku fosforu powstaje podstawiony chlorek kwasowy



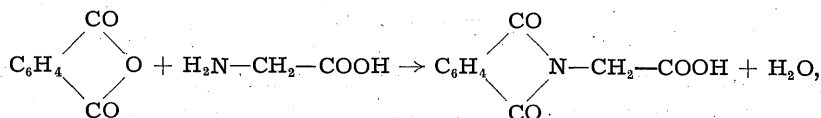
Taki chlorek kwasowy daje z drugą cząsteczką aminokwasu (lub peptydu) pochodną peptydu



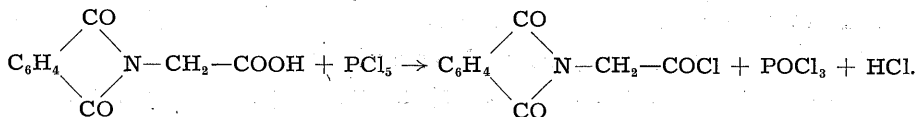
Resztę estru benzyłowego kwasu chloromrówkowego usuwa się przez redukcję (wodorem w obecności palladu lub sodem w ciekłym amoniaku); wskutek tego omawiana pochodna peptydu rozkłada się na peptyd, toluen i dwutlenek węgla



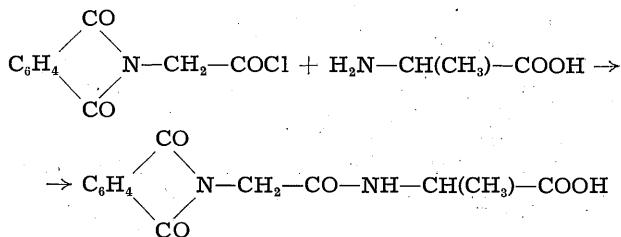
Grupy aminowe można również zabezpieczać resztą kwasu ftalowego; na skutek działania na aminokwas bezwodnikiem ftalowym (patrz t. II) powstaje pochodna ftalilowa aminokwasu



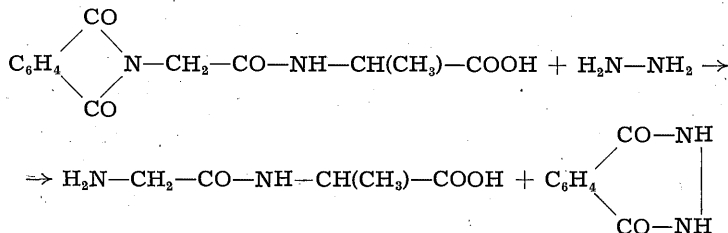
która pod wpływem pięciochlorku fosforu przechodzi w chlorek kwasowy



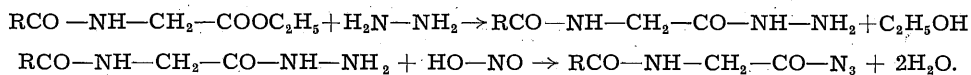
Przez działanie tego chlorku kwasowego na aminokwas powstaje pochodna ftalilowa dwupeptydu



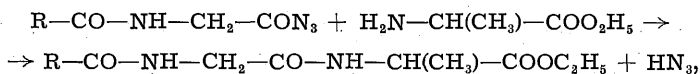
Grupę ftalilową usuwa się przez działanie fenylohydrazyny, przy czym powstaje dwupeptyd i hydrazyd kwasu ftalowego



4. Otrzymywanie peptydów z azydków aminokwasów. Działając kolejno hydrazyną i kwasem azotawym na estry acylowanych aminokwasów (pochodne zawierające resztę estru benzylowego kwasu chloromrówkowego albo pochodne ftalilowe) można otrzymać azydki podstawionych aminokwasów:

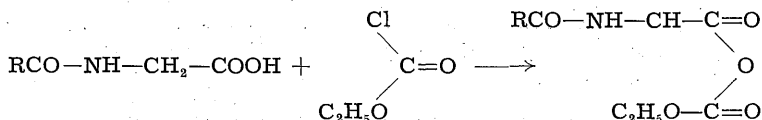


W reakcji takich azydków z estrami aminokwasów lub peptydów powstają N-acylowane estry peptydów

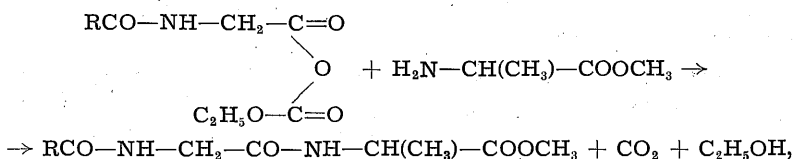


które następnie zamienia się na peptydy.

5. Otrzymywanie peptydów za pomocą mieszanych bezwodników aminokwasów. Przez działanie estrów kwasu chloromrówkowego (w obecności amin trzeciorzędowych) na acylowane aminokwasy powstają mieszane bezwodniki kwasu węglowego i aminokwasu



Takie bezwodniki reagują z estrami aminokwasów dając estry acylowanych peptydów

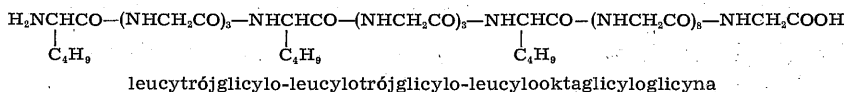


które zamienia się na peptydy (w sposób już omówiony na str. 694).

Własności. Niższe poli-peptydy są w większości przypadków substancjami bezbarwnymi, krystalicznymi, zazwyczaj łatwo rozpuszczalnymi w wodzie i prawie nierozpuszczalnymi w alkoholu. Mają charakter amfoteryczny, podobnie jak aminokwasy, i dają wszystkie reakcje charakterystyczne dla grupy aminowej i karboksylowej (str. 680 i nast.).

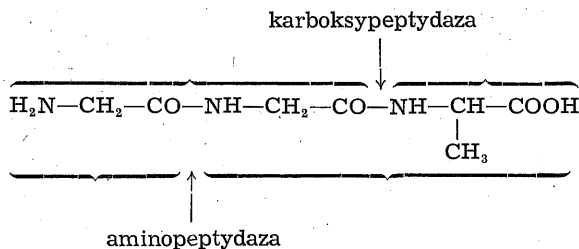
Reakcją specyficzną na peptydy jest tak zw. *reakcja biuretowa* (str. 708). Roztwory alkaliczne peptydów po dodaniu soli miedziowych zabarwiają się na kolor niebieski, fioletowy lub czerwono-fioletowy. Dwupeptydy zabarwiają się na niebiesko, trójpeptydy — na fioletowo, a cztero-peptydy i peptydy bardziej złożone zabarwiają się na kolor czerwono-fioletowy. Barwa wywołana jest powstawaniem zespolonych anionów zawierających miedź.

Pod wieloma względami wyższe polipeptydy zbliżone są do ciał białkowych, a w szczególności do produktów niepełnej hydrolizy białek — peptonów. Na przykład *oktadekapeptyd* o ciężarze cząsteczkowym 1213 zsyntetyzowany przez Fischera miał pewne własności charakterystyczne dla ciał białkowych: tworzył układy koloidalne i wysalał się z roztworów za pomocą soli mineralnych. Ten polipeptyd miał następującą budowę:



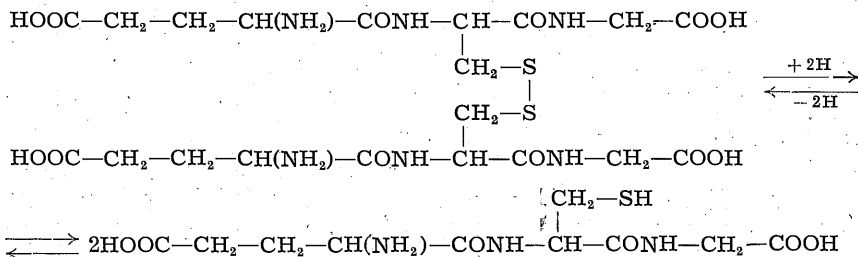
Później zsyntetyzowano *nonadekapeptyd* o ciężarze cząsteczkowym 1327.

Polipeptydy zostały wydzielone z produktów niepełnej hydrolizy ciał białkowych. Podczas ogrzewania z kwasami i alkali, przyłączają one, podobnie jak i inne amidy, wodę i rozszczepiają się na aminokwasy. Taki sam rozpad polipeptydów zachodzi pod wpływem specjalnej grupy enzymów, zwanych *peptydazami* (str. 711)



Glicyloglicyna $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ tworzy bezbarwne płytki o perłowym połysku; rozkłada się w temp. $215-220^\circ$; daje niebieską reakcję biuretową.

Glutation, złożony trójppeptyd naturalny — glutaminylocysteinyloglicyna — występuje w dwu postaciach. W postaci utlenionej zawiera dwutio-grupę, a w postaci zredukowanej — grupę tiolową



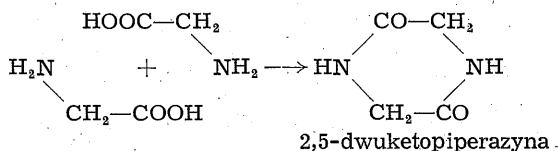
Glutation jest bardzo rozpowszechniony w tkankach i organach organizmu zwierzęcego; szczególnie obficie występuje w wątrobie, w czerwonych ciałkach krwi. Po raz pierwszy znaleziony był w komórkach drożdży.

Glutation bierze udział w procesach oksydo-redukcyjnych komórki, co jest związane z łatwością przejścia jego postaci zredukowanej, tiolowej (temp. topn. 192°) w postać utlenioną, zawierającą dwutio-grupę. Budowa glutationu została udowodniona przez syntezy tego związku.

Wiele antybiotyków odkrytych w ostatnich czasach ma budowę peptydową, np. antybiotyki grupy gramicyny.

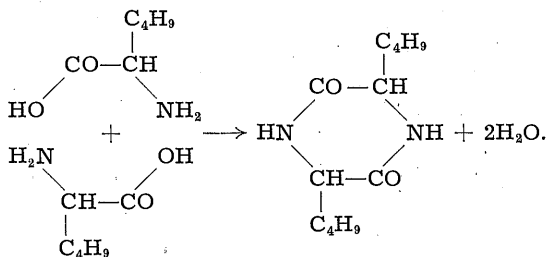
Pierścieniowe bezwodniki aminokwasów (2,5-dwuketopiperazyny)

α -Aminokwasy oraz ich estry łatwo przechodzą w sześcioczłonowe związki heterocykliczne — pochodne piperazyny (patrz. t. II), które można rozpatrywać jako pierścieniowe bezwodniki aminokwasów

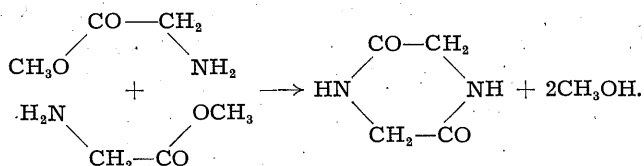


Sposoby otrzymywania

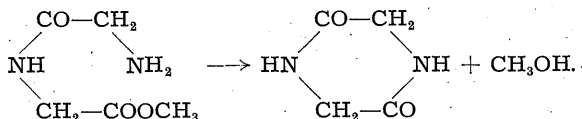
1. Ogrzewanie aminokwasów. Wiele aminokwasów, np. leucyna, wytwarza bezwodniki już podczas ogrzewania



2. Otrzymywanie z estrów aminokwasów. Jeszcze łatwiej powstają dwuketopiperazyny podczas ogrzewania estrów aminokwasów



3. Otrzymywanie z estrów dwupeptydów. Równie łatwo cyklizują się podczas ogrzewania estry dwupeptydów

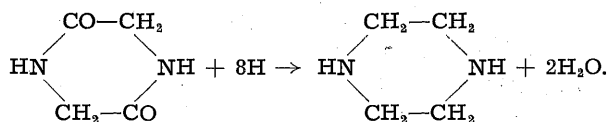


Własności. Dwuketopiperazyny są substancjami krystalicznymi bezbarwnymi. Najprostsza spośród nich, 2,5-dwuketopiperazyna (bezwodnik glicyny), topi się z rozkładem w temp. 311—312°. Dwuketopiperazyny zwykle rozpuszczają się stosunkowo łatwo w gorącej wodzie i trudno — w zimnej. Wiele spośród nich rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Dwuketopiperazyny są substancjami obojętnymi: nie dają soli ani z kwasami, ani z alkaliami i pod wpływem pola elektrycznego nie wędrują ani do katody, ani do anody. Z różnicy tej korzysta się w celu oddzielenia dwuketopiperazyn od aminokwasów i peptydów.

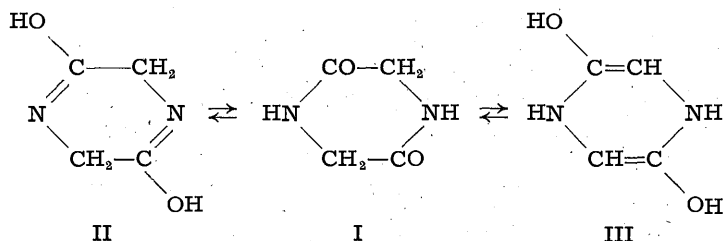
Odczynnikiem na dwuketopiperazyny jest alkaliczny roztwór wodny kwasu pikrynowego (trójnیتrofenolu, patrz t. II). Kwas pikrynowy reagując z dwuketopiperazyną redukuje się na kwas pikraminowy, którego roztwory alkaliczne są zabarwione na kolor czerwono-brązowy, gdy tymczasem roztwory pikrynianów są żółte. Polipeptydy nie dają tej reakcji.

Przez działanie rozcieńczonych alkaliów (na zimno) lub kwasów (podczas ogrzewania) dwuketopiperazyny tworzą łatwo dwupeptydy. Dwuketopiperazyny poddane energicznej hydrolizie podczas ogrzewania rozszczepiają się na aminokwasy. Dwuketopiperazyny powstają podczas hydrolizy białek według Zjelińskiego i Sadikowa (w temp. 180°, w autoklawie z 20%-owym kwasem siarkowym) lub według Abderhaldena (w temp. 45° z 70%-owym kwasem siarkowym). Jak to obecnie stwierdzono z zupełną pewnością, dwuketopiperazyny wydzielone z produktów hydrolizy białek nie są produktami cyklizacji aminokwasów powstających podczas ich hydrolizy.

Sód w alkoholu amylowym redukuje dwuketopiperazyny do piperazyn

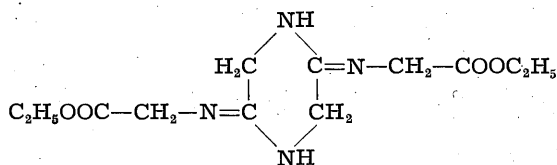


Dwuketopiperazyny mogą występować w trzech odmianach tautomerycznych; jest to związane z wędrówką atomów wodoru od atomów azotu grup iminowych lub od atomów węgla grup metylenowych (lub metynowych) pierścienia do tlenu



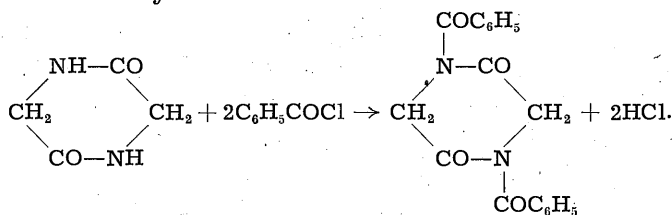
Odmiany I i III zostały wydzielone; odmiana II nie jest znana w stanie wolnym, jednak znane są jej pochodne.

Podczas działania na dwuketopiperazyny pięciochlorkiem fosforu, a następnie estrami aminokwasów lub peptydów można otrzymać mieszane pochodne bezwodnikowe aminokwasów, zawierające jednocześnie i ugrupowanie pierścieniowe (pierścień dwuhydropirazynowy) i łańcuch peptydowy

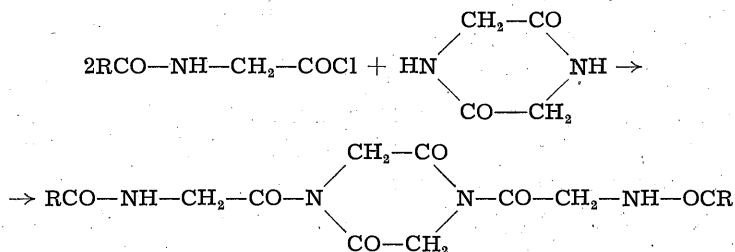


Mieszane postacie bezwodnikowe α -aminokwasów takiego typu, zawierające ugrupowanie $-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-$ (*ugrupowanie amidynowe*), były otrzymane syntetycznie (str. 716 i nast.). Cała różnica pomiędzy takim ugrupowaniem i ugrupowaniem najprostszych amidyn (str. 286) polega na tym, że azot grupy iminowej znajduje się w pierścieniu heterocyklicznym. Związki te, podobnie jak najprostsze amidyny, tworzą trwałe sole z kwasami. W roztworach ulegają one powolnej hydrolizie pod wpływem kwasów, a szybszej — pod działaniem alkaliów, wskutek czego pierścień dwuhydropirazynowy ulega rozerwaniu.

Dwuketopiperazyny reagują z halogenkami i bezwodnikami kwasów, tworząc pochodne N-acylowe

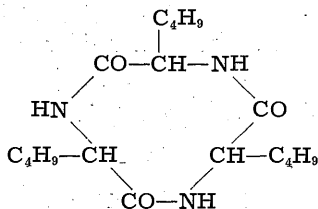


Pochodne N-acylowe powstają również w reakcji dwuketopiperazyn z chlorkami α -aminokwasów (pod warunkiem, że grupy aminowe tych ostatnich są zabezpieczone przez zacylowanie)



α -Aminokwasy mogą wytwarzać również i bardziej złożone pierścienie, składające się nie z dwu, lecz z trzech i większej liczby reszt aminokwa-

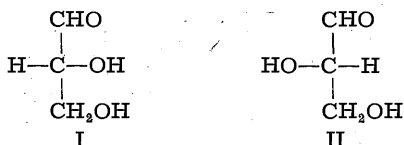
sowych. Na przykład podczas ogrzewania trójpeptydu może powstać cyklopolipeptyd składający się z trzech reszt aminokwasu



Pewne antybiotyki, np. gramicydyna S, stanowią prawdopodobnie cyklopolipeptydy.

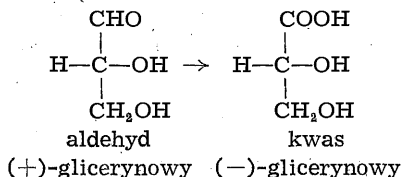
SZEREGI STERYCZNE I PRZEKSZTAŁCENIE WALDENA

Nie rozporządzamy obecnie sposobem pozwalającym na ustalenie absolutnej konfiguracji substancji optycznie czynnej. Z tego powodu nie można np. ustalić, któremu z antypodów aldehydu glicerynowego odpowiada wzór I, a któremu wzór II:



Przyjęto umownie dla aldehydu glicerynowego skręcającego w prawo wzór I, a dla skręcającego w lewo — wzór II. Wzory rzutowe większości innych substancji optycznie czynnych, stosownie do propozycji R o z a n o w a (1906), ustala się na podstawie podobieństwa ich budowy przestrzennej do budowy jednego z tych antypodów.

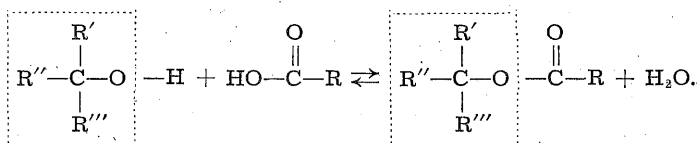
A więc kwas (—)-glicerynowy, otrzymywany przez utlenienie aldehydu (+)-glicerynowego



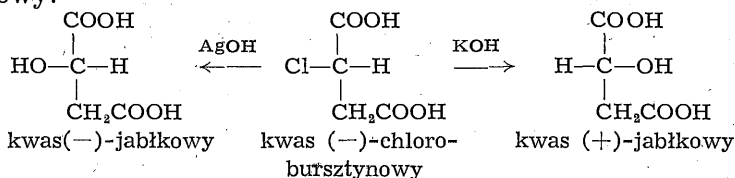
i inne substancje otrzymywane z tego kwasu, których wzory rzutowe odpowiadają również wzorowi I, przyjętemu dla aldehydu (+)-glicerynowego, tworzą szereg steryczny związków pokrewnych sobie pod względem konfiguracji. Szereg ten przyjęto nazywać, stosownie do znaku skręcalności aldehydu (+)-glicerynowego, z którego się wywodzi, *szeregiem d* (albo szeregiem *D*). Odpowiedni szereg antypodów wyprowadza się z aldehydu (—)-glicerynowego i nazywa się go *szeregiem l* (albo *L*).

Podczas sprowadzania rozmaitych substancji — na podstawie ich wzajemnych przekształceń — do jednego szeregu sterycznego powstaje pytanie, czy podczas reakcji chemicznych konfiguracja cząsteczki pozostaje nie zmieniona.

Jak się okazuje, podczas wszystkich reakcji, w których nie zachodzi zerwanie wiązania przy węglu asymetrycznym, konfiguracja cząsteczki zostaje zachowana. Na przykład podczas acylowania alkoholi, których hydroksyl jest połączony z węglem asymetrycznym, i podczas hydrolizy powstałych estrów wiązanie pomiędzy atomem tlenu i asymetrycznym atomem węgla nie rozrywa się i wskutek tego zmiana konfiguracji nie zachodzi



Jeżeli natomiast podstawienie zachodzi przy węglu asymetrycznym, to konfiguracja cząsteczki może się zmienić. Na przykład z kwasu (–)-chlorobursztynowego pod działaniem wodorotlenku srebrowego powstaje kwas (–)-jabłkowy, a pod działaniem wodorotlenku potasowego — kwas (+)-jabłkowy:

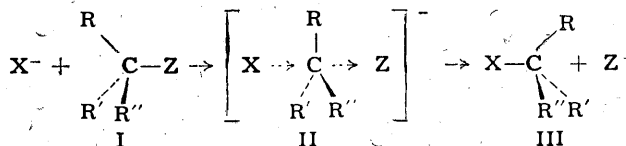


Jest oczywiste, że podczas jednej z tych reakcji cząsteczka przyjęła konfigurację przeciwną w stosunku do wyjściowej. Zjawisko zmiany konfiguracji podczas podstawiania przy węglu asymetrycznym otrzymało nazwę *przekształcenia Waldena* (od nazwiska W a l d e n a, który je odkrył w r. 1896) albo *inwersji*. Ma ono duże znaczenie teoretyczne i spotyka się bardzo często. Przekształcenie Waldena może być wykorzystane praktycznie do otrzymywania najbardziej cennych spośród stereoizomerów, przez przemianę jednych antypodów w drugie.

Współczesna teoria przekształcenia Waldena będzie rozpatrzona na przykładzie podstawienia nukleofilowego, tj. reakcji, w której węgiel asymetryczny podlega atakowi anionu lub ujemnego końca dipola cząsteczki polarnej. Takie podstawienie może zachodzić bądź według mechanizmu dwucząsteczkowego, bądź według jednocząsteczkowego.

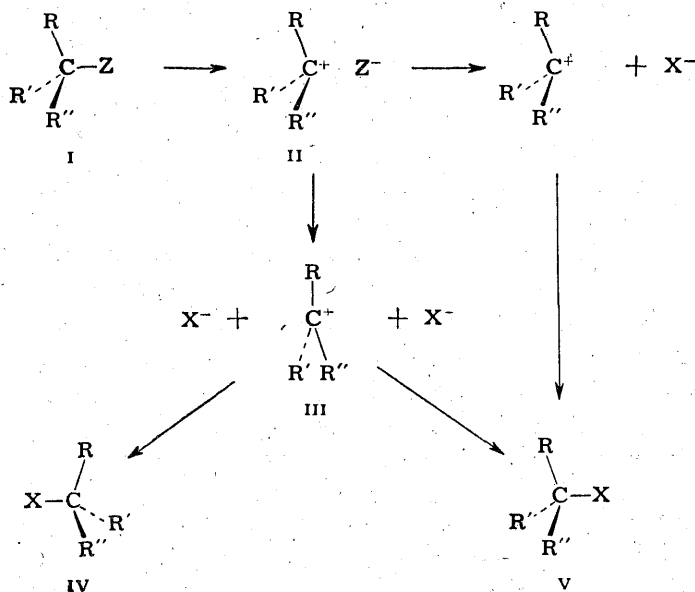
W przypadku reakcji dwucząsteczkowej, w miarę zbliżania się anionu X^- do cząsteczki następuje stopniowe oddalanie się podstawnika Z od atomu centralnego i jednoczesne odpychanie trzech pozostałych podstawników, tak że w stanie pośrednim II podstawniki znajdują się w jednej płasz-

czyźnie. Następnie odszczepienie anionu Z^- i wytworzenie wiązania pomiędzy atomem centralnym i nowym podstawnikiem X doprowadzają do konfiguracji III, która byłaby odbiciem lustrzanym konfiguracji wyjściowej I, gdyby X było identyczne z Z



Z obliczeń na podstawie mechaniki kwantowej wynika, że energia aktywacji reakcji jest najmniejsza, gdy atak wchodzącego podstawnika następuje od strony przeciwległej do podstawnika, który się odszczepia. Dlatego podczas podstawienia dwucząsteczkowego nukleofilowego zawsze powinno zachodzić przekształcenie Waldena. Znane dotychczas fakty potwierdzają to założenie.

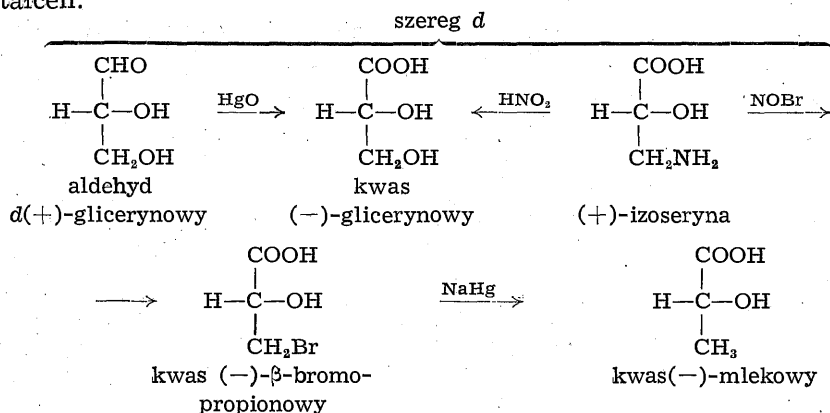
W przypadku podstawienia nukleofilowego jednocząsteczkowego pierwsze stadium reakcji polega na dysocjacji cząsteczki I. Powstający kation karbonyowy II przyjmuje postać płaską III, dla której jest jednakowo prawdopodobne przyłączenie atakującego anionu X^- zarówno z prawa, jak i z lewa. Dlatego w wyniku reakcji otrzymuje się jednakową liczbę cząsteczek o przeciwnych konfiguracjach IV i V, tj. zachodzi racemizacja.



Jeżeli jednak stabilność kationu w postaci piramidalnej II jest zwiększona z powodu właściwości jego budowy elektronowej (obecność odpowiednio rozmieszczonych grup niezjonizowanych, wolnych par elektronowych,

elektronów π wiązań wielokrotnych itp.), to przejście jego do postaci płaskiej III może zachodzić wolniej niż przyłączenie anionu X^- , które prowadzi do konfiguracji V, analogicznej do tej, którą miała cząsteczka wyjściowa I*.

Nie ma dotychczas możliwości wiarogodnego przewidzenia mechanizmu reakcji podstawienia przy węglu asymetrycznym. Nieraz odczynniki bliskie sobie pod względem charakteru, a nawet jeden i ten sam odczynnik w różnych warunkach, mogą reagować z zachowaniem lub odwróceniem konfiguracji wyjściowego związku optycznie czynnego. Dlatego podczas ustalania konfiguracji jakiejś substancji staramy się zawsze zamienić ją na związek o znanej budowie przestrzennej, za pomocą stopniowych przekształceń nie naruszających asymetrycznego atomu. Na przykład przynależność kwasu (–)-mlekowego do szeregu d wynika z następujących przekształceń:



Przez to oczywiście ustala się również dla wszystkich związków przejściowych konfiguracja d.

Metody tej nie można stosować do określania budowy przestrzennej pewnych substancji albo z powodu niemożności przekształcenia substancji na związek o znanej konfiguracji, albo wskutek niemożliwości dokonania tego bez naruszenia asymetrycznego atomu cząsteczki. W takich przypadkach mogą być zastosowane metody fizyczne ustalania konfiguracji, oparte po pierwsze: na badaniu zdolności substancji do skręcania światła spolaryzowanego i po drugie: na badaniu kinetyki reakcji.

Kierunek skręcania płaszczyzny polaryzacji światła nie określa sam przez się przynależności związku do szeregu d lub l. Na przykład spośród przytoczonych pięciu związków szeregu d dwa skręcają w prawo, a trzy —

* Należy jednak zaznaczyć, że niekiedy oddysocjowany anion Z^- ekranuje kation karbonyowy uniemożliwiając podejście do niego X^- z tej samej strony. Wskutek tego nowe wiązanie powstaje — podczas ataku X^- — w kierunku przeciwnym. Zachodzi więc przekształcenie Waldena.

w lewo. Jednak przekształcając dwie substancje na jednakowe pochodne i porównując zachodzące podczas tego zmiany w kierunku i wielkości skręcalności cząsteczkowej można określić, czy konfiguracje rozpatrywanych substancji są identyczne, czy też różne. Na przykład zestawienie danych dla kwasu (+)-asparaginowego i kwasu (-)-jabłkowego prowadzi do wniosku, że konfiguracje tych substancji są identyczne, gdyż zamiana ich estrów etylowych na jednakowe pochodne acylowe wywołuje zmiany skręcalności w tym samym kierunku (tabl. 33).

Należy mieć na względzie, że zasięg stosowania tej metody, nazywanej nieraz *metoda przesunięć optycznych*, ogranicza się do substancji bliskich pod względem budowy, o podobnych widmach absorpcyjnych i o podstawnikach — przy atomach asymetrycznych — nie różniących się zbytnio pod względem rozkładu zagęszczenia chmury elektronów.

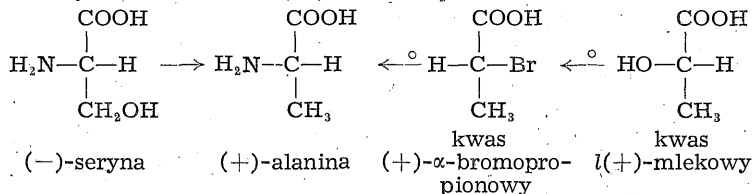
Zastosowanie *metody kinetycznej* — w celu określenia konfiguracji — opiera się na tym, że ustalenie dwucząsteczkowego mechanizmu reakcji podstawienia nukleofilowego uważa się za równoważne z udowodnieniem, że zachodzi inwersja. Za pomocą tej metody była np.

Tablica 33

Zmiany skręcalności estrów kwasu (+)-asparaginowego i (-)-jabłkowego przy wprowadzeniu jednakowych grup acylowych

Pochodne kwasu (+)-asparaginowego			Pochodne kwasu (-)-jabłkowego		
Budowa	Skręcalność	Zmiana skręcalności	Budowa	Skręcalność	Zmiana skręcalności
$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ HCONH	-13°	-5°	$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ HCOO	-58°	-10°
$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ CH ₃ CONH	-18°	-2°	$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ CH ₃ COO	-68°	-2°
$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ CH ₃ (CH ₂) ₅ CONH	-20°	+32°	$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ CH ₃ (CH ₂) ₅ COO	-70°	+42°
$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₆ H ₅ CONH	+12°	-21°	$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₆ H ₅ COO	-28°	-40°
$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CONH	-9°	+29°	$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ COO	-68°	+55°
$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₆ H ₅ CH=CHCONH	+20°	-51°	$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₆ H ₅ CH=CHCOO	-13°	-88°
$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₂ H ₅ SO ₂ NH	-31°		$C_2H_5OOCCH_2CHCOOC_2H_5$ C ₂ H ₅ SO ₂ O	-101°	

ustalona konfiguracja naturalnej (–)-seryny. Związek ten przez zamianę w nim grupy wodorotlenowej na chlor i przez późniejszą redukcję, tj. za pomocą reakcji nie naruszających węgla asymetrycznego, zmienia się na (+)-alaninę; obydwa związki powinny mieć jednakową konfigurację. Tę samą (+)-alaninę otrzymuje się z kwasu (+)-α-bromopropionowego, który daje przez hydrolizę kwas l(+)-mlekowy



U w a g a. Przytoczone wartości skręcalności stanowią 0,01 skręcalności cząsteczkowej w 100°.

Z pomiarów kinetycznych wynika, że te nukleofilowe podstawienia przy węglu asymetrycznym kwasu (+)-α-bromopropionowego przebiegają w obydwu przypadkach według mechanizmu dwucząsteczkowego i wskutek tego połączone są z przekształceniem Waldena (w schemacie przebiegu reakcji jest to zaznaczone kółkiem nad strzałką wskazującą kierunek reakcji). Inwersja dwukrotna jest równoważna z zachowaniem konfiguracji i dlatego (+)-alanina i (–)-seryna należą do tego samego szeregu l, co i kwas (+)-mlekowy, a kwas (+)-α-bromopropionowy — do szeregu d.

CIAŁA BIAŁKOWE (PROTEINY)

Ciała białkowe, czyli proteiny, są związkami wielkocząsteczkowymi zbudowanymi z aminokwasów. Spośród wszystkich związków organicznych białka są najbardziej złożone pod względem swego składu i budowy.

Specjalna rola, jaką białka spełniają w przyrodzie, powoduje, że wyróżnia się je spośród innych związków organicznych.

E n g e l s pisał*: „Wszędzie, gdzie spotykamy życie, znajdujemy, że jest ono związane z jakimś ciałem białkowym i wszędzie, gdzie spotykamy jakieś białko, które nie znajduje się w procesie rozkładu, zawsze i bez wyjątku spotykamy przejawy życia” i „Życie jest sposobem egzystencji ciał białkowych...”

Niezależnie od tego, czy organizm zbudowany jest w sposób prosty, czy też skomplikowany, musi zawierać ciała białkowe. Białka są nosicielami życia.

Im bardziej jest skomplikowany organizm, tym bardziej różnorodne funkcje spełniają białka. Białka stanowią podstawę tkanek szkieletu zwierząt (kości, chrząstki, ścięgna), spełniają funkcje okrywające i ochronne (włosy, wełna, rogi, kopyta), gromadzą się w postaci zapasowych substan-

* F. Engels, Anty-Dühring, Warszawa 1949, KiW, str. 77.

cji odżywczych w nasionach i w jajku. Pewne białka są przenośnikami tlenu (hemoglobina krwi), inne regulują kurcz i rozkurcz mięśni (miozyna). Wszystkie znane dotychczas enzymy są białkami. Do białek zalicza się również liczne hormony, antybiotyki, wiele jadów zmij i toksyn bakteryjnych.

W skład białek wchodzi węgiel, wodór, tlen i azot. Większość ciał białkowych zawiera również siarkę. Pewne białka zawierają fosfor (np. kazeina), inne — żelazo (np. hemoglobina krwi od 0,3 do 0,5%, ferrytyna — białko wątroby — od 17—23%). Znane są białka, w których skład wchodzi jod, miedź.

Skład elementarny większości ciał białkowych (w %) waha się w następujących granicach:

Węgiel	50—55	Azot	15—19
Wodór	6,5—7,3	Siarka	0,23—2,4
Tlen	19—24		

Wszystkie białka są optycznie czynne. Większość spośród nich skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo.

Większość preparatów białek w stanie stałym ma postać białego proszku. Jedynie w pewnych przypadkach białka zachowują w postaci stałej ten stan zorganizowany, w jakim występują w przyrodzie (np. wełna, jedwab). Szereg białek otrzymano w postaci krystalicznej, np. hemoglobinę krwi, liczne enzymy itd.

Wydzielenie białek indywidualnych związane jest z dużymi trudnościami. W wielu przypadkach wydzielają się one w postaci mieszanin trudnych do rozdzielania. Większość metod stosowanych w chemii organicznej do oczyszczania i identyfikacji substancji (np. destylacja, krystalizacja, oznaczanie temperatury topnienia, oznaczanie ciężaru cząsteczkowego metodą ebulioskopową i krioskopową itd.) nie daje się zastosować do ciał białkowych. Ostatnimi czasy powstało szereg nowych metod, za pomocą których udaje się otrzymywać preparaty białek indywidualnych. Na przykład za pomocą elektroforezy ustalono, że wiele białek uważanych przedtem za jednorodne jest w rzeczywistości mieszaninami. Tą metodą rozłożono kazeinę na trzy białka; z surowicy krwi wydzielono białko γ -globulinę, stosowaną jako środek przeciw odrze, kokluszowi i dyfterytowi. Te wszystkie właściwości białek związane są z ich dużym ciężarem cząsteczkowym. Ciężar cząsteczkowy ciał białkowych waha się w bardzo szerokich granicach:

Insulina (hormon)	12 000
Mioglobina (białko mięśni)	16 000
Pepsyna (enzym)	35 500
Albumina jaja	44 000
Hemoglobina krwi	68 000
Albumina osocza krwi	70 000

Globulina osocza krwi	167 000
Edestyna (białko nasienia konopi)	310 000
Hemocyanina (z krwi ślimaka)	6 700 000

Wszystkie białka rozpuszczają się w alkaliach, wiele rozpuszcza się w kwasach. Pewne białka rozpuszczają się w wodzie i w rozcieńczonych roztworach soli. Białka nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych (alkohol bezwodny, eter, benzen i in.).

Roztwory białek mają własności charakterystyczne dla roztworów związków wielkocząsteczkowych. W odróżnieniu od związków małych, ciała białkowe nie dyfundują przez błony półprzenikliwe (np. błonki z kolodium, celofan itd.). Z własności tej korzysta się w celu oczyszczenia białek od towarzyszących im substancji małych, organicznych i nieorganicznych.

Roztwory białek są bardzo nietrwałe. Tłumaczy się to tym, że rozpuszczalność białek związana jest z hydratacją ich cząsteczek. Dowolny czynnik zakłócający hydratację obniża rozpuszczalność białka i sprzyja jego wydzieleniu z roztworu. Do takich substancji odciągających wodę należą alkohol i aceton, stężone roztwory siarczanu sodowego, amonowego, magnezowego, soli kuchennej itd. Różne białka wytrącają się z roztworów przy różnych stężeniach soli, alkoholu i acetonu. Własność tę wykorzystuje się bardzo często do rozdzielania białek.

Białka, podobnie jak i aminokwasy, są związkami amfoterycznymi. Tworzą one sole z kwasami i z zasadami. Na skutek słabych własności kwasowych i zasadowych białek sole ich są zwykle silnie zhydrolizowane. Charakter elektrochemiczny roztworów ciał białkowych zależy od stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych w roztworze. Podobnie jak aminokwasy, białka tworzą kationy w środowisku kwaśnym i aniony w alkalicznym, które pod działaniem pola elektrycznego wędrują do anody lub katody (elektroforeza).

Przy określonej wielkości *pH* roztworu w cząsteczce białka ustala się równość ładunków dodatnich i ujemnych. W zależności od liczby i charakteru grup zasadowych i kwasowych w białku, równość tę (*punkt izoelektryczny*) osiąga się dla rozmaitych białek przy różnych stężeniach jonów wodorowych. Na przykład dla klupeiny (białko spermy rybiej), zawierającej dużo zasadowych aminokwasów, punkt izoelektryczny leży w strefie alkalicznej.

Poniżej podane są punkty izoelektryczne pewnych białek:

	<i>pH</i>		<i>pH</i>
Zelatyna	4,2	Edestyna	5,5—6,0
Globulina osocza krwi	4,5	Hemoglobina	6,8
Kazeina	4,6	Histon grasicy	8,7
Albumina jaja	4,8	Gliadyna (z nasienia pszenicy)	9,3
Albumina osocza krwi	4,8	Klupeina	12,5

W punkcie izoelektrycznym jony białka nie wędrują ani do anody, ani do katody. Pewne własności roztworów białek — pęcznienie, lepkość, przewodnictwo elektryczne — mają w tym punkcie wielkości minimalne. Również rozpuszczalność białka spada gwałtownie i zwiększa się jego zdolność do koagulacji (osadzanie się, ścinanie się).

Wszystkie ciała białkowe niezależnie od pochodzenia dają pewne wspólne reakcje charakterystyczne, a mianowicie: wytrącanie się z roztworów i reakcje barwne.

Ciała białkowe można wytrącać z roztworów wodnych za pomocą rozmaitych odczynników:

- 1) rozpuszczalnikami organicznymi — alkoholem, acetonem;
- 2) stężonymi roztworami soli mineralnych;
- 3) kwasami: trójchlorooctowym, fosforowolframowym, fosforomolibdenowym, pikrynowym, azotowym, octowym itd.;
- 4) garbnikami w środowisku kwaśnym, np. taniną;
- 5) solami metali ciężkich: chlorkiem rtęciowym, siarczanem miedziowym, octanami miedziowym i ołowianym oraz solami zespolonymi $K_2[HgJ_4]$, $K[BiJ_4]$;
- 6) roztworami koloidowymi wodorotlenków żelazowego, glinowego itd.

Podczas wytrącania ciał białkowych za pomocą alkoholu, acetonu i stężonych roztworów soli mineralnych białka nie tracą zdolności do ponownego rozpuszczania się. Ma to duże zastosowanie podczas wydzielania i rozdzielania białek. Natomiast podczas działania większości innych spośród wymienionych środków strącających białka zmieniają swoje własności w znacznym stopniu (denaturują się), np. tracą zdolność rozpuszczania się w wodzie i w roztworach soli. Białka można również denaturować za pomocą metod fizycznych: przez ogrzewanie do temperatury powyżej $60-70^\circ$, przez naświetlenie promieniami ultrafioletowymi, przez zastosowanie ciśnienia powyżej 2500—3000 atm itp. Jako przykład strącania nieodwracalnego (denaturowania) może służyć ścinanie się białka jaj podczas ogrzewania, krzepnięcia krwi itp.

Białka dają szereg reakcji barwnych. Do ważniejszych należą:

1. **R e a k c j a b i u r e t o w a** — powstawanie zabarwienia fioletowego podczas działania soli miedzi na białka w środowisku alkalicznym. Reakcja ta wskazuje na obecność w białkach *wiązań peptydowych*.
2. **R e a k c j a k s a n t o p r o t e i n o w a** — powstawanie żółtego zabarwienia podczas działania kwasu azotowego; zabarwienie to po dodaniu amoniaku staje się pomarańczowe. Jest to właściwie reakcja wskazująca na obecność *pierścieni aromatycznych* znajdujących się w pewnych aminokwasach, wchodzących w skład białek (tyrozyna, fenyloalanina i in.).
3. **R e a k c j a M i l l o n a** — powstawanie zabarwienia różowego lub czerwonego podczas ogrzewania białek ze stężonym roztworem azotanu

rtęciowego w kwasie azotowym, zawierającym tlenki azotu. Reakcja związana jest z obecnością w białku *grupy fenolowej* tyrozyny.

4. *R e a k c j a A d a m k i e w i c z a* — powstawanie barwy niebieskofioletowej podczas dodawania niewielkiej ilości kwasu glioksalowego do roztworu białka w stężonym kwasie siarkowym. Powstające zabarwienie wywołane jest przez kondensację grupy aldehydowej kwasu glioksalowego z *pierścieniem indolowym* tryptofanu.

5. *R e a k c j a P a u l i e g o* — powstawanie zabarwienia wiśniowoczerwonego podczas działania na białko (w roztworze wodnym) kwasu dwuazobenzenosulfonowego. Reakcja sprzęgania, z powstaniem związku azowego, dowodzi obecności w białku *pierścienia imidazolowego* heterocyklicznego aminokwasu — *histrydyny*.

6. *R e a k c j a p o w s t a w a n i a s i a r c z k u o ł o w i a w e g o* — przy ogrzewaniu alkalicznego roztworu białka z roztworem soli ołowiu. Reakcję daje *siarkowodór*, powstający przy rozkładzie cystyny.

7. *R e a k c j a S a k a g u c z i* — powstawanie zabarwienia malinowoczerwonego podczas działania na białko najpierw podchlorynu sodowego, a następnie roztworu β -naftolu. Wskazuje ona na obecność w białku *ugrupowania guanidynowego*, wchodzącego w skład argininy.

8. *R e a k c j a n i n h y d r y n o w a* (str. 683).

9. *R e a k c j a p i k r y n o w a* (str. 698) wskazuje na obecność w białku *dwuketopiperazyn*.

Wszystkie reakcje barwne, z wyjątkiem biuretovej i pikrynowej, są reakcjami jakościowymi na aminokwasy wchodzące w skład białek.

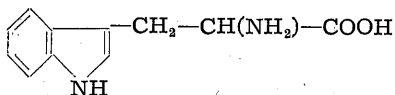
Poniżej wymienione są aminokwasy wydzielone z produktów hydrolizy białek. Wśród nich znajdują się aminokwasy *alifatyczne* (str. 673 i nast.), *aromatyczne* (fenyloalanina, tyrozyna) i *heterocykliczne* (histrydina, tryptofan, prolina, hydroksyprolina); o własnościach aminokwasów aromatycznych i heterocyklicznych patrz t. II.

Aminokwasy wydzielone z produktów hydrolizy ciał białkowych

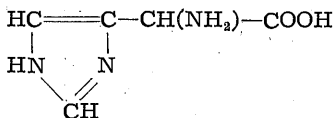
Alifatyczne kwasy jednoaminojednokarboksyłowe

1. Glikokol $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
2. Alanina $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
3. Kwas aminomasłowy* $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
4. Norwalina $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
5. Walina $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
6. Norleucyna $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
7. Leucyna $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
8. Isoleucyna $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

30. Tryptofan



31. Histydyna



Wiele aminokwasów zawiera obok grupy aminowej i karboksylowej inne grupy funkcyjne: wodorotlenową (seryna, tyrozyna, treonina), dwutio- grupę (cystyna), guanidynową (arginina) itd.

Własności chemiczne ciał białkowych są do pewnego stopnia powtórzeniem własności aminokwasów wchodzących w ich skład i wydzielanych podczas hydrolizy. Białka można, podobnie jak i aminokwasy, acylować, alkilować; reagują one z kwasem azotawym; tworzą sole, estry, amidy itd. Szczególnie charakterystyczne jest dla białek rozszczepienie hydrolityczne pod działaniem kwasów, alkaliów i specjalnej grupy biokatalizatorów, tzw. *fermentów proteolitycznych*, czyli *proteaz*.

W wyniku takiego rozszczepienia proteolitycznego powstaje mieszanina aminokwasów.

Elementy strukturalne ciał białkowych

Pierwsze prace, które zapoczątkowały badania nad składem chemicznym i budową ciał białkowych, pochodzą z 20-tych lat ubiegłego wieku. Otrzymano wtedy w wyniku hydrolizy żelatyny w środowisku kwaśnym — glikokol, a przez hydrolizę białka tkanki mięśniowej — leucynę. Od tego czasu hydroliza stała się zasadniczą metodą badania budowy i składu białek.

Istnieje kilka sposobów hydrolizy białek.

1. Hydroliza kwaśna — ogrzewanie białka z 25%-owym kwasem siarkowym lub 20%-owym kwasem solnym. Ten ostatni sposób jest dogodniejszy. Podczas hydrolizy kwaśnej pewne aminokwasy ulegają zniszczeniu (tryptofan rozkłada się całkowicie, tyrozyna — częściowo).

2. Hydroliza alkaliczna — ogrzewanie białka z rozcieńczonymi alkaliami w temp. 100°. W tych warunkach ulega rozkładowi arginina i cystyna; większość aminokwasów racemizuje się.

Podczas hydrolizy kwaśnej, a szczególnie podczas hydrolizy alkalicznej białka zachodzi częściowe odaminowanie aminokwasów.

3. Hydroliza enzymatyczna — rozszczepienie białek przez fermenty przewodu pokarmowego: pepsynę, tripsynę i peptydazy. *Pepsyna* znajduje się w żołądku, *trypsyna* jest wydzielana przez trzustkę (gruczoł pankreatyczny), a *peptydazy* — przez śluzówkę kiszek.

Hydroliza enzymatyczna zachodzi zwykle stopniowo. Wielkocząsteczkowe białka rozszczepiają się pod działaniem pepsyny na *peptony* (mieszanina związków o cięż-

zarze cząsteczkowym 700 — 2000). Peptony oraz białka, które nie zostały rozszczerzone, hydrolizuje w kiskach trypsyna na *peptydy*, aminokwasy i dwuketopiperazyny. Peptydy rozszczepiane są przez peptydazy na *aminokwasy*.

Pepsyna działa w środowisku kwaśnym ($\text{pH} = 1-2$). Aktywność pepsyny jest bardzo duża: 1 g pepsyny krystalicznej rozszczepia w ciągu 2 godzin i przeprowadza do roztworu 50 kg denaturowanego białka jaj. Trypsyna hydrolizuje białko oraz produkty jego rozpadu w środowisku słabo alkalicznym ($\text{pH} = 8-9$). Peptydazy działają przy $\text{pH} = 7,1-7,6$. Znane są trzy grupy peptydaz: karboksypeptydazy i aminopeptydazy, hydrolizujące peptydy zawierające nie mniej niż trzy reszty aminokwasów (str. 896), i dwupeptydazy, rozszczepiające dwupeptydy.

O zakończeniu hydrolizy wykonanej za pomocą jednej spośród trzech opisanych metod można sądzić po zniknięciu reakcji biuretovej.

4. Hydroliza autoklawowa, zaproponowana przez Zjełńskiego i Sadikowa, polega na działaniu 2—3%-owym kwasem pod ciśn. 10 atm i w temp. 180° i prowadzi do niezupełnej hydrolizy białka. Część peptydów oraz większa część dwuketopiperazyn pozostają nie zmienione. Dlatego hydrolizę autoklawową stosuje się do wydzielania z białka dwuketopiperazyn.

5. Hydroliza mieszaniną kwasu solnego (10n HCl) i kwasu octowego w temp. 37° . Tę metodę stosuje się do wydzielania peptydów.

W wyniku pełnej hydrolizy białek otrzymuje się mieszaniny aminokwasów. Istnieje szereg metod pozwalających na ich wydzielenie, rozdzielenie i zidentyfikowanie.

W ciągu pierwszych dwu dziesiętków lat bieżącego stulecia rozdzielano aminokwasy w postaci estrów, które poddawano destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem (E. Fischer).

Opracowane później (ok. 1930 r.) przeważnie kolorymetryczne metody ilościowego oznaczania aminokwasów pozwoliły na oznaczenie do 100% zawartości aminokwasów w białkach. Ostatnio do badania składu białka zaczęto stosować nowe metody: chemiczne, mikrobiologiczne, enzymatyczne itd. Pośród nich szczególne znaczenie ma metoda chromatografii rozdzielczej (przestrzennej)*.

Te nowe metody pozwalają na oznaczanie aminokwasów z wyjątkową dokładnością i w bardzo małych próbkach. Do pełnej analizy białka wystarczy 0,05—0,1 mg substancji.

Wyniki badań nad zawartością aminokwasów w pewnych białkach podane są w tablicy 34.

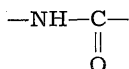
Aminokwasy wymienione w tablicy nie obejmują wszystkich aminokwasów wchodzących w skład ciał białkowych. Spośród produktów hydrolizy wielu białek wydzielono jeszcze szereg innych aminokwasów. Na przykład z białka bakterii dyfterytu wydzielono kwas dwuaminopimelinowy; w białku wydzielonym z kukurydzy wykryto kwas α -aminoadypinowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

* Metoda chromatograficzna rozdzielania substancji organicznych była zastosowana po raz pierwszy przez rosyjskiego botanika Cwieta w 1903 r.

Teorie budowy ciał białkowych

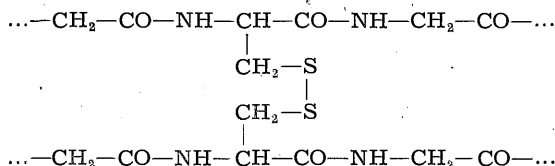
Wszystkie dokonane dotychczas badania białek wskazują, że cząsteczka białka zbudowana jest z α -aminokwasów. Jeżeli tak jest istotnie, to powstaje pytanie, w jaki sposób, za pośrednictwem jakich wiązań połączone są aminokwasy w cząsteczce białka.

Szereg teorii usiłuje dać odpowiedź na to pytanie. Wszystkie te hipotezy są zgodne co do tego, że aminokwasy związane są w białkach wiązaniem amidowym, czyli tzw. wiązaniem peptydowym

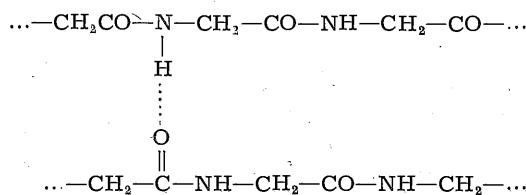


Hipotezę o wiązaniu amidowym aminokwasów w ciałach białkowych wypowiedział po raz pierwszy biochemik rosyjski Danilewski (1888). Pogląd ten sformułował Hofmeister, a rozwinął Fischer, którego prace eksperymentalne potwierdziły wysuniętą hipotezę.

Zgodnie z teorią peptydową, zaproponowaną przez Fischera i rozwiniętą następnie przez innych badaczy, cząsteczka białka składa się z jednego długiego lub kilku krótkich łańcuchów polipeptydowych, połączonych ze sobą. Takie łańcuchy mogą mieć bardzo różną długość. Na przykład zgodnie z teorią peptydową białko skóry — kolagen — składa się z jednego łańcucha polipeptydowego, zbudowanego z 216 reszt aminokwasów. Cząsteczka insuliny składa się z czterech peptydów, z których każdy zawiera 20—30 reszt aminokwasów. Takie łańcuchy liniowe tworzą sieć przestrzenną, wiążąc się ze sobą za pośrednictwem mostków dwusiarczkowych cystyny



lub za pomocą wiązań wodorowych, powstających pomiędzy karbonyłowymi atomami tlenu jednego łańcucha i grupami iminowymi drugiego łańcucha itd.



Zawartość aminokwasów w białkach (w %)

Aminokwasy	Salmina	Insulina	Edestyna	β -Laktoglobulina	Albumina jaj	Hemoglobina	Miozyna	Fibrynogen	Albumina krwi	γ -Globulina krwi	Fibrylina jedwabiu	Keratyna (wełny)	Zelatina	Zeina	Głiadyna	Pepsyna	Kazeina
Glikokol	2,94	4,3	—	1,50	3,05	5,60	1,9	5,6	1,6	4,2	43,6	6,53	26,9	—	—	6,4	1,9
Alanina	1,12	4,5	4,31	6,42	6,72	7,40	6,5	3,7	—	—	29,7	4,14	9,3	10,5	2,13	—	3,5
Walina	3,14	7,75	5,7	5,72	7,05	9,10	2,6	4,1	7,7	9,7	3,6	4,64	3,3	3,52	2,66	7,1	7,2
Leucyna	1,64	13,2	4,7	15,46	9,2	15,40	15,6	7,1	11,0	9,3	0,91	11,3	5,23	22,5	11,90	10,4	10,3
Izoleucyna	—	2,77	7,5	5,90	7,0	0	—	4,8	1,7	2,7	1,1	—	—	—	—	10,8	7,6
Prolina	5,80	2,53	4,25	5,4	3,60	3,9	1,9	5,7	5,1	8,1	0,74	9,5	14,80	10,53	13,35	5,0	11,6
Fenylalanina	—	8,14	5,45	3,95	7,66	7,70	4,3	4,6	7,8	4,6	3,36	3,65	2,55	5,91	6,44	6,4	5,5
Cystyna ($1/2$)	—	12,5	0,93	2,29	0,51	0,45	1,4	2,3	5,6	2,4	—	11,88	—	0,83	—	1,64	0,34
Cysteina	—	—	0,50	1,10	1,35	0,56	—	0,4	0,7	0,7	—	—	—	—	—	0,5	—
Arginina	85,2	3,07	16,7	2,86	5,72	3,65	7,36	7,8	6,2	4,8	1,1	10,39	8,55	1,71	2,74	1,0	4,0
Histydyna	—	4,91	2,9	1,58	2,35	8,71	2,41	2,6	3,5	2,5	0,36	1,05	0,73	1,32	1,82	0,9	3,2
Lizyna	—	2,51	2,4	11,30	6,30	8,51	11,92	9,2	12,3	8,1	0,63	2,76	4,60	0	0,65	0,9	8,2
Kwas asparaginowy	—	6,8	12,0	11,40	9,30	10,6	8,9	13,1	10,4	8,8	2,76	6,57	5,6	4,61	1,34	16,0	7,2
Kwas glutaminowy	—	18,6	20,7	21,50	16,50	8,5	22,1	14,5	17,9	11,8	2,16	14,1	11,2	26,9	45,7	11,9	22,0
Seryna	9,1	5,23	6,3	4,07	8,15	5,8	4,33	7,0	3,7	11,4	16,2	10,01	3,18	7,05	4,9	12,2	5,9
Treonina	—	2,08	3,85	5,15	4,03	4,36	5,11	6,10	5,0	8,4	1,6	6,42	2,20	3,45	2,1	9,6	4,9
Tyrozyna	—	13,03	4,34	3,73	3,68	3,03	3,4	5,5	4,7	6,8	12,8	4,65	1,0	5,25	3,2	8,5	6,1
Tryptofan	—	—	1,48	1,90	1,20	1,70	0,8	3,3	0,2	2,9	—	1,80	—	0,12	0,6	2,36	1,2
Metionina	—	—	2,40	3,20	5,20	1,0	3,4	2,6	1,3	1,1	—	0,7	0,9	2,41	1,69	1,7	3,1
Hydroksyprolina	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,5	—	—	—	—
Hydroksylizyna	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—
Razem *	108,94	113,60	108,5	115,73	109,59	106,87	103,96	110,0	105,9	108,3	120,6	111,5	115,83	106,61	108,8	113,3	114,74

* Jeżeli przyjąć, że średni ciężar cząsteczkowy reszty aminokwasu $-\text{CH(R)}-\text{NH}-\text{CO}-$ w cząsteczce białka wynosi 112,5 i że na każde zhydrolizowane wiązanie $-\text{CONH}-$ dochodzi cząsteczka wody, to łatwo obliczyć, że podczas hydrolizy 100 części wagowych białka powstaje 116 części wagowych hydrolizatu.

Następujące fakty potwierdzają przytoczone poglądy na budowę ciał białkowych.

1. Wyższe polipeptydy mają własności fizyczne przypominające własności białek. Są to związki amfoteryczne, podobnie jak białka, dające się wysalać itd.

2. Polipeptydy, podobnie jak białka, ulegają hydrolizie pod wpływem kwasów, alkaliów i enzymów proteolitycznych.

3. Z produktów hydrolizy białek zostały wydzielone peptydy.

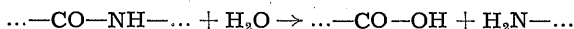
4. Polipeptydy i białka dają reakcję biuretową (str. 708). Dla białek charakterystyczna jest fioletowa barwa powstających związków zespolonych miedzi, dla peptonów — barwa czerwona. Polipeptydy dają zabarwienia od niebieskiego do fioletowego (str. 695).

Jednak wszystkie te fakty nie świadczą o tym, że białka zbudowane są wyłącznie z łańcuchów polipeptydowych.

Teoria peptydowa nie tłumaczyła wielu własności białek.

1. Podczas rozszczepiania ciał białkowych za pomocą pewnych enzymów proteolitycznych (katepsyna*, pepsyna) zachodzi wybitne obniżenie ciężaru cząsteczkowego bez widocznego zwiększenia zawartości wolnych grup aminowych i karboksylowych.

Oznacza to, że w tych przypadkach rozszczepienie białka nie jest spowodowane zerwaniem łańcucha peptydowego, tj. nie zachodzi według schematu

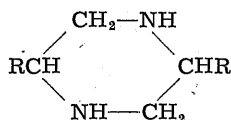


Jakieś inne wiązania muszą ulegać rozszczepieniu.

2. Podczas niepełnej hydrolizy białek, np. podczas hydrolizy w autoklawie metodą Zjelinskiego i Sadikowa, zostały wydzielone *dwuketopiperazyny*. Szereg faktów świadczy o tym, że dwuketopiperazyny otrzymane podczas takiej hydrolizy nie powstają na skutek dalszych przemian produktów hydrolizy białka naturalnego, lecz wchodzi w skład białka.

3. Ciała białkowe, podobnie jak i dwuketopiperazyny, ogrzewane z kwasem pikrynowym dają zabarwienie pomarańczowe, podczas gdy polipeptydy nie dają tej reakcji.

4. Z produktów redukcji białek sodem w alkoholu amylowym zostały wydzielone podstawione *piperazyny*



5. Zawartość dwuketopiperazyn została oznaczona ilościowo podczas redukcji elektrolitycznej ciał białkowych.

6. Przy hydrolizie białek w autoklawie obok dwuketopiperazyn zauważono obecność bardziej złożonych związków pierścieniowych, składających

* Grupa proteolitycznych enzymów tkanek zwierzęcych.

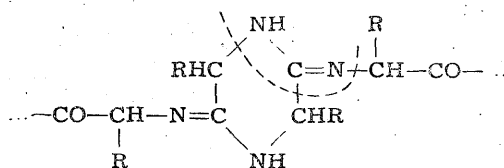
się z trzech i więcej reszt aminokwasów nazwanych *cyklopolipeptydami*. Budowa ich nie została jeszcze dokładnie ustalona.

Zjelinski i Sadikow wysunęli w 1923 r. teorię dwuketopiperazynową budowy białka. W dalszym rozwoju tej teorii wzięło udział wielu badaczy.

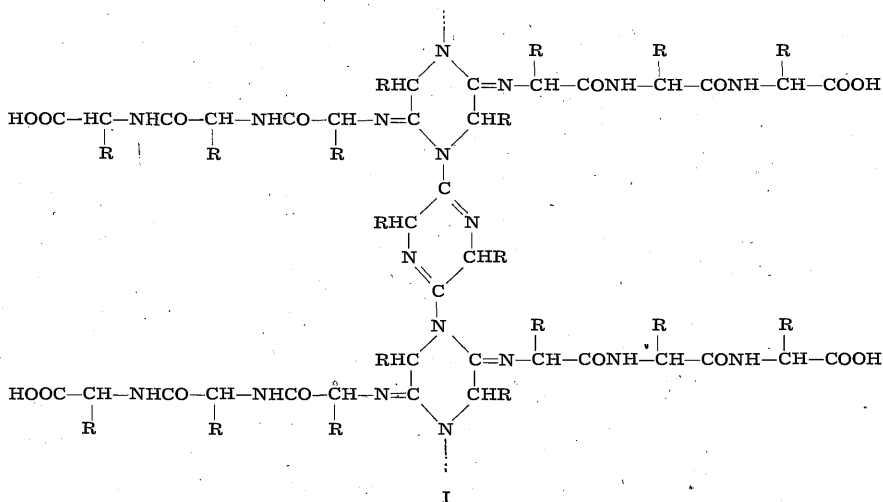
Stało się oczywistym, że w budowie ciał białkowych biorą udział i łańcuchy peptydowe i związki pierścieniowe — dwuketopiperazyny.

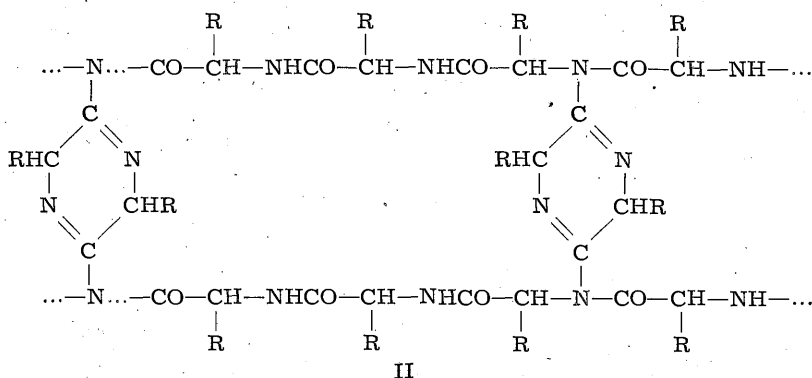
W celu dalszego wyjaśnienia budowy cząsteczki białka należało jeszcze ustalić, za pomocą jakich wiązań połączone są pierścienie piperazynowe z łańcuchami peptydowymi.

Gawriłowowi udało się w 1947 r. urzeczywistnić na wzorcach syntetycznych wiązanie pomiędzy dwuketopiperazyną i aminokwasami. Takie wiązanie, wytworzone pomiędzy atomem węgla grupy karbonylowej dwuketopiperazyny i atomem azotu grupy aminowej kwasu, nazwano *wiązaniem amidynowym* (wydzielone we wzorze linią przerywaną)



Zakładając, że białka są związkami o łańcuchach peptydowych połączonych z dwuketopiperazynami za pomocą wiązań amidynowych, Gawriłow oraz jego współpracownicy uważają, że podstawą budowy białek mogą być następujące struktury:

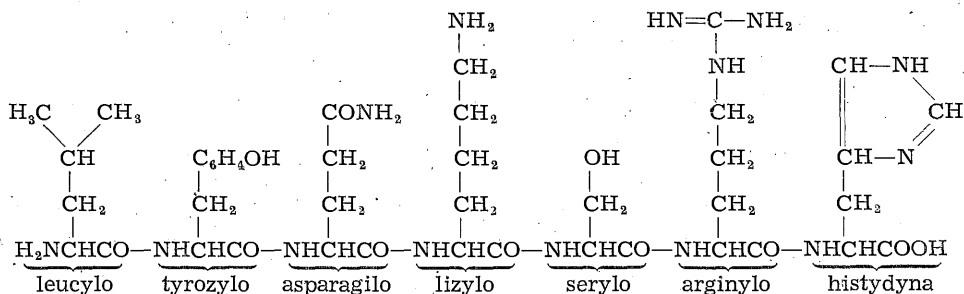




Wzór I przedstawia łańcuch pierścieni piperazynowych i dwuhydropirazynowych, przy czym pierścienie piperazynowe związane są w pozycjach 2,5 z łańcuchami polipeptydowymi, których długość nie przekracza trzech reszt aminokwasów. We wzorze II łańcuchy polipeptydowe połączone są ze sobą za pomocą pierścieni dwuhydropirazynowych, przy czym te pierścienie dzielą łańcuch polipeptydowy na fragmenty trójpeptydowe.

Wiązania peptydowe są przeważającymi, lecz nie jedynymi możliwymi rodzajami wiązań w białkach. Reszty aminokwasów łączą się pomiędzy sobą za pomocą wiązań peptydowych, tworząc rusztowanie cząsteczki białka.

Poniżej podany jest fragment łańcucha polipeptydowego zbudowanego z reszt: leucyny, tyrozyny, asparaginy, lizyny, seryny, arginy i histydyny.



Grupy funkcyjne znajdujące się w „wyrostkach bocznych” łańcucha peptydowego (OH, NH₂, COOH itd.) mogą reagować ze sobą oraz z innymi związkami organicznymi lub nieorganicznymi (białka złożone). Te grupy funkcyjne warunkują ogromne możliwości białka dawania najrozmaitszych reakcji, jego wielką niestalość chemiczną i biologiczną. Ugrupowania te współdziałając pomiędzy sobą wywierają wpływ na budowę łańcucha polipeptydowego i powodują, że wyciąga się on w długie nici lub skręca w kłębki. Na skutek tego ciała białkowe różnią się od siebie nie tylko skła-

dem aminokwasów, kolejnością ułożenia reszt aminokwasów w łańcuchu peptydowym i charakterem wiązań, lecz i postacią cząsteczki. Do takich samych wniosków doprowadziły badania za pomocą metod fizycznych: rentgenograficzną, ultrawiorowania itp.

Rozróżnia się dwie grupy substancji białkowych: *białka włókniste*, które mają cząsteczki wyciągnięte w postaci nici (np. włosy, fibroina jedwabiu), i *białka globularne*, których cząsteczki skrócone są w postaci kłębka.

Do białek globularnych należy większość białek śródkomórkowych.

Wiedza o substancjach białkowych nagromadziła dotychczas ogromny materiał doświadczalny, który pozwala na bezpośrednie podejście do zagadnienia budowy cząsteczki białka. Zagadnienie to będzie zapewne rozwiązane już w niedalekiej przyszłości.

Klasyfikacja ciał białkowych

Liczba najróżnorodniejszych białek wydzielonych z organów i tkanek zwierzęcych, roślinnych i drobnoustrojów jest niezmiernie duża. Nie ma obecnie możliwości sklasyfikowania białek na podstawie ich budowy chemicznej. Współczesna klasyfikacja ciał białkowych, bardzo niedoskonała, opiera się na ich własnościach fizykochemicznych, na różnej rozpuszczalności w wodzie i roztworach soli. W pewnych przypadkach bierze się pod uwagę również właściwości składu chemicznego i pochodzenia.

Wszystkie białka dzielą się na dwie wielkie klasy: *białka proste*, czyli proteiny, i *białka złożone*, czyli proteidy.

Proteiny składają się wyłącznie z aminokwasów. W *proteidach* część białkowa jest związana ze składnikiem niebiałkowym. Na przykład fosforoproteidy składają się z białka i kwasu fosforowego. Składnik niebiałkowy nazywa się *grupą prostetyczną*. W skład grupy prostetycznej mogą wchodzić najrozmaitsze związki, np.: węglowodany, kwas fosforowy, związki heterocykliczne, witaminy itd.

A. Białka proste (proteiny)

Białka proste dzielą się na następujące grupy:

Albuminy. Rozpuszczalne w wodzie, ścinające się podczas ogrzewania. Z roztworów wodnych strącają je roztwory nasycone soli (np. siarczan amonowy). Mają stosunkowo mały ciężar cząsteczkowy. Prawie nie zawierają glikokolu.

Globuliny. Nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach soli. Zwiększenie stężenia soli powoduje wytrącenie ich

z roztworów. Globuliny, podobnie jak i albuminy, ścinają się podczas ogrzewania.

Albuminy i globuliny są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie; wchodzi one w skład prawie wszystkich komórek zwierzęcych i roślinnych. Do albumin należą: albumina jaja, albumina krwi, albumina mleka itd.

Globuliny stanowią głównie zapasową substancję odżywczą roślin i gromadzą się w białku nasion (np. edestyna w nasieniu konopi, legumina w grochu i in.). Do globulin pochodzenia zwierzęcego należą pewne białka włókien mięśniowych (miozyna), enzymy (pepsyna), globulina krwi, globulina jaja, globulina mleka itd.

Prolaminy. Białka roślinne rozpuszczalne w 60—80%-owym roztworze alkoholu. nierozpuszczalne w wodzie. Prolaminy charakteryzuje duża zawartość kwasu glutaminowego i proliny. Prolaminy wchodzi w skład nasion wszystkich zbóż: np. gliadyna stanowi około połowy białka mąki pszennej (glutenu), hordeina znajduje się w jęczmieniu, zeina — w kukurydzy.

Gluteliny. Białka roślinne rozpuszczalne jedynie w rozcieńczonych roztworach alkaliów; są mało zbadane.

Protaminy. Stosunkowo mocne zasady, dające z kwasami sole krystaliczne. Nie zawierają siarki. Odznaczają się tym, że mają prosty skład aminokwasowy. Około 80% wszystkich wchodzących w ich skład aminokwasów stanowią aminokwasy zasadowe: arginina, histydyna i lizyna. Protaminy mają mały ciężar cząsteczkowy. Wchodzi w skład dojrzałej spermy i ikry ryb, np. klupeina z mleczka śledzia, salmuna z mleczka łososia.

Histony. Mają charakter zasadowy, lecz mniej silny niż protaminy. Zawierają 20—30% aminokwasów zasadowych. Wchodzi w skład wielu białek złożonych, np. hemoglobiny (z czerwonych ciałek krwi), nukleoproteidów, leukocytów (białe ciała krwi).

Skleroproteiny (białka szkieletu i tkanek okrywających zwierzęta). Są nierozpuszczalne w wodzie i w roztworach soli, kwasów i alkaliów. Wyodrębniają się dużą odpornością na działanie środków hydrolizujących, w szczególności — fermentów. Do tej grupy należy duża liczba białek: kolagen — białko kości i skóry (używane do wyrobu żelatyny i kleju); elastyna — białko ścięgien zwierzęcych; keratyny — wełna, włosy, paznokcie, rogi, kopyta; fibroina jedwabiu; spongina gąbki itd. Keratyny charakteryzuje duża zawartość siarki.

B. Białka złożone (proteidy)

Białka złożone są związkami białka z składnikiem niebiałkowym (grupa prostetyczna). Dzielą się na szereg grup w zależności od charakteru składnika niebiałkowego.

Nukleoproteidy. Jest to jedna z najważniejszych grup białek. Stanowią one podstawową masę jądra komórki (z łac. *nucleus* — jądro) i wchodzi w skład protoplazmy. Do grupy nukleoproteidów należą również białka wirusów.

Nukleoproteidy rozpuszczają się w alkaliach i są nierozpuszczalne w kwasach. Podczas ostrożnej hydrolizy rozkładają się na kwas nukleinowy i białko. Białka wchodzące w skład nukleoproteidów najczęściej należą do grupy histonów i protamin.

Podczas ostrożnej hydrolizy kwasów nukleinowych powstają tzw. *mononukleotydy*, które z kolei hydrolizują na węglowodan, kwas fosforowy i zasadę purynową lub pirymidynową (patrz t. II).

Kwasy nukleinowe w większości przypadków tworzą z białkiem sole. Znane są jednak pewne nukleoproteidy, w których kwas nukleinowy związany jest z białkiem kowalencyjnie.

Chromoproteidy. Do tej grupy zaliczają się białka, które zawierają w charakterze grupy prostetycznej substancję barwną. Najważniejszym chromoproteidem jest *hemoglobina*. Chociaż hemoglobina należy do związków najbardziej złożonych, krystalizuje dobrze. Hemoglobina jest substancją barwną czerwonych ciałek krwi. Łącząc się w płucach z tlenem wdychanego powietrza, hemoglobina przechodzi w *oksyhemoglobinę*, która spełnia rolę przenośnika tlenu w organizmie.

Hemoglobina łączy się łatwo z tlenkiem węgla, tworząc karboksyhemoglobinę. Powoduje to zakłócenie przenoszenia tlenu w organizmie, czym tłumaczy się trujące działanie tlenku węgla.

Metaloproteidy — białka zawierające w charakterze grupy prostetycznej metale niezwiązane z substancją barwną. Do metaloproteidów należą ferrytyna, hemocyjanina itd. Ferrytyna zawiera 17—23% żelaza, ma własności paramagnetyczne; znajduje się w wątrobie i śledzionie. Ferrytyna dostarcza organizmowi żelaza niezbędnego do syntezy hemoglobiny. Hemocyjaniny zostały znalezione u niektórych zwierząt niższych, np. mięczaków, u których spełniają funkcję hemoglobiny. Hemocyjaniny zabarwione są na niebiesko; zawierają miedź.

Fosforoproteidy. Zawierają kwas fosforowy związany z białkiem w postaci estru hydroksyaminokwasu (seryny). Fosforoproteidy są słabymi kwasami wielokarboksylowymi. Podczas ogrzewania nie ścinają się. Do fosforoproteidów należą: kazeina mleka (sernik), witelina żółtka jaj i in. Kazeina znajduje się w mleku w postaci soli wapniowej. Kazeina wydziela się w obecności kwasów w postaci nierozpuszczalnej (twaróg).

Glikoproteidy (mucyny i mukoidy). Do tej grupy należą białka zawierające węglowodany. Glikoproteidy są nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczają się w rozcieńczonych alkaliach. Powstałe roztwory są obojętne, mają postać śluzu i nie ścinają się podczas ogrzewania. Wszystkie

węglowodany wchodzące w skład glikoproteidów zawierają glikozoaminę (str. 592). Niekiedy są to pochodne kwasu siarkowego, jak np. kwas chondroitynosiarkowy z glikoproteidów tkanki chrząstkowej (str. 644).

Możliwe, że w pewnych przypadkach część węglowodanowa wchodzi w skład białka nie jako grupa prostetyczna, lecz jako część składowa samej cząsteczki białka.

Glikoproteidy dzielą się na dwie grupy: *mucyny*, wchodzące w skład śluzów zwierzęcych (np. śliny) i zabezpieczające błonę śluzową od uszkodzeń mechanicznych i chemicznych, i *mukoidy*, wchodzące w skład chrząstek, białka jaja i in.

Lipoproteidy. Jest to najmniej zbadana grupa białek. Rozpadają się podczas hydrolizy na białko i rozpuszczalne w eterze lecytyny i inne fosfatydy, tj. związki zawierające kwas fosforowy związany z grupami wodorotlenowymi alkoholi wielowodorotlenowych (patrz str. 668).

Możliwe, że lipoproteidy są związkami adsorpcyjnymi fosfatydów z białkami.

Synteza białek

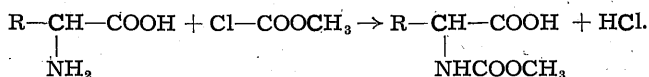
Próby syntezy białek za pomocą metod enzymatycznych sięgają lat 80-tych ubiegłego wieku. **D a n i l e w s k i** wykrył, że pepsyna ma nie tylko zdolność hydrolizowania białek, lecz w określonych warunkach może również syntetyzować z mieszaniny hydrolizatów substancje o ciężarze cząsteczkowym od 2000 do 6000, podobne do białek. Takie substancje nazwano *plasteinami*. Plasteiny różnią się znacznie od białek naturalnych pod względem własności fizycznych (w szczególności są nierozpuszczalne w wodzie).

Koncepcje Danilewskiego zostały bardzo rozwinięte w ostatnim dziesięcioleciu. **B r e s l e r** stwierdził, że pod działaniem enzymów na produkty hydrolizy białek pod ciśn. 5000—10 000 atm można otrzymać związki wielkocząsteczkowe, przypominające ciała białkowe pod wieloma względami.

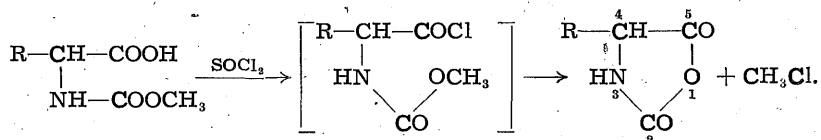
Syntezy polipeptydów dokonane w pierwszym dziesięcioleciu XX wieku zapoczątkowały syntezę metodami chemicznymi substancji podobnych do białek. Możliwości takiej syntezy dowiodły prace **F i s c h e r a** i **A b d e r h a l d e n a**, którzy otrzymali peptydy o 18 i 19 członach. Jednak sprawa syntezy nawet najprostszych białek jest obecnie jeszcze zadaniem zbyt trudnym. Jeżeli, w celu uproszczenia zagadnienia, założymy, że w cząsteczce białka zbudowanej jedynie z 20 rozmaitych aminokwasów istnieją tylko wiązania peptydowe, to i wtedy liczba możliwych izomerycznych peptydów wyniesie w przybliżeniu $10^{1.8}$.

Ostatnimi czasy duże zastosowanie w syntezie ciał podobnych do białek znalazła reakcja polimeryzacji, pozwalająca na otrzymywanie związków o ciężarze cząsteczkowym od 1 000 000 do 1 500 000.

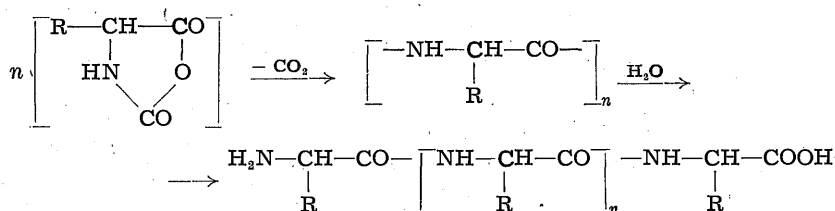
Synteza takich polimerów była zrealizowana w sposób następujący. Aminokwasy reagują z estrem kwasu chloromrówkowego tworząc estry kwasów karbaminowych



Te ostatnie pod działaniem chlorku tionylu dają chlorki kwasowe, które odszczepiając chlorek alkilu tworzą związki heterocykliczne zwane karboksybezwodnikami aminokwasów lub 2,5-dwuoksooksazolidynami (patrz t. II)



Dwuoksooksazolidyny rozkładają się w obecności śladów wilgoci na dwutlenek węgla i reszty aminokwasowe, które łącząc się ze sobą tworzą polipeptydy



Związki wielkocząsteczkowe otrzymane w ten sposób dają reakcję biuretową, ulegają hydrolizie pod wpływem enzymów proteolitycznych i wykazują szereg własności charakterystycznych dla ciał białkowych.

Współczesny poziom wiedzy o ciałach białkowych jest jeszcze niedostateczny do urzeczywistnienia syntezy białek indywidualnych, odpowiadających pod względem własności białkom naturalnym. Jednak są już opracowane metody syntezy fragmentów cząsteczki białka — polipeptydów i dwuketopiperazyn — i nakreślone drogi ich oddziaływania na siebie.

Synteza białka stanowi największy problem współczesnej wiedzy przyrodniczej. „Jeśli kiedykolwiek uda się otrzymać ciała białkowe na drodze chemicznej, to jak by one nie były słabe i nietrwałe, niewątpliwie wykażą zjawiska życia i będą dokonywały przemiany materii”^{*}.

^{*} F. Engels, *Dialektyka przyrody*, Warszawa 1953, KiW, str. 214.

Powstawanie białek w organizmie zwierzęcym

Ciała białkowe są nieodzowną częścią pokarmu człowieka i zwierząt, której nie można zastąpić żadnymi innymi substancjami, z wyjątkiem aminokwasów — produktów hydrolizy białka.

Jedynie rośliny mają zdolność syntetyzowania aminokwasów i z nich — ciał białkowych, korzystając, jako ze źródła azotu, ze związków nieorganicznych: azotanów i soli amonowych. Zwierzęta rozkładają w swym przewodzie pokarmowym pożywienie białkowe na aminokwasy, z których następnie budują swoje białka specyficzne.

Badania fizjologiczne żywienia zwierząt wyższych i człowieka sztucznymi mieszkankami aminokwasów wyjaśniły, że nie jest niezbędne, aby wszystkie aminokwasy koniecznie były pobierane przez organizm zwierzęcia wraz z pokarmem. Pewne aminokwasy zwierzęta mogą syntetyzować z ketonokwasów przez reakcję z amoniakiem lub z aminokwasami. Z tego względu aminokwasy wchodzące w skład białek dzieli się na dwie grupy: aminokwasy dające się zastąpić i aminokwasy niezastąpione.

Aminokwasy niezastąpione		Aminokwasy, które można zastąpić	
Walina	Fenylalanina	Glikokol	Alanina
Leucyna	Tryptofan	Cystyna	Kwas glutaminowy
Izoleucyna	Lizyna	Ornityna	Kwas asparaginowy
Treonina	Histydyna	Tyrozyna	Prolina
Metionina	Arginina	Hydroksyprolina	Seryna

Brak w pożywieniu zwierząt aminokwasów niezastąpionych prowadzi do zahamowania wzrostu, straty na wadze, a niekiedy i do śmierci zwierzęcia. Białka nie zawierające w swym składzie aminokwasów niezastąpionych nazywają się białkami niepełnowartościowymi. Należą do nich: żelatyna, w której skład nie wchodzi tryptofan; zeina — białko kukurydzy, nie zawierające lizyny itd.

Możliwość odżywiania zwierzęcia mieszkankami aminokwasów sporządzonymi sztucznie ma bardzo ważne znaczenie w rozwiązywaniu zagadnień związanych z fizjologią i przemianą substancji azotowych w organizmach zdrowych i chorych.

Wykorzystanie substancji białkowych w przemyśle

Podstawowym przeznaczeniem ciał białkowych jest ich wykorzystanie w charakterze substancji pokarmowych; wskutek tego główna ilość białek idzie do przerobu w przemyśle spożywczym. Jeżeli się weźmie pod uwagę, że człowiek średnio powinien otrzymać z pokarmem do 100 g

białka na dobę, to codzienne spożycie białka (na pokarm) przez całą ludzkość wyniesie 210 000 ton.

Jednak różne własności fizykochemiczne białek pozwalają na zużytkowanie ich i w rozmaitych innych gałęziach przemysłu.

Wełna i jedwab znajdują zastosowanie w przemyśle włókienniczym. Obydwa te rodzaje białka nie wymagają prawie żadnej uprzedniej obróbki. Ze względu na swoje własności amfoteryczne barwią się one doskonale zarówno barwnikami kwasowymi, jak i zasadowymi.

Skóra zwierzęca jest cennym surowcem dla przemysłu skórzanego. Włókna świeżo zdjętej skóry w stanie wilgotnym pęcznieją i ulegają gniiciu, a po wyschnięciu są kruche i łamliwe. Dlatego skórę, po uprzednim usunięciu włosów, poddaje się garbowaniu, wskutek czego białka stają się nierozpuszczalne i skóra traci zdolność do pęcznienia.

Kości i skórę zwierząt wykorzystuje się do wyrobu kleju. W tym celu poddaje się je słabej hydrolizie za pomocą kwasów lub przez działanie pary pod ciśnieniem. Podczas tego białka — kolagen i oseina — przechodzą w stan rozpuszczalny (w glutynie). Powstający roztwór zastyga na masę stałą, mającą własności klejące; jest to tzw. *klej stolarski*. Wyższe gatunki kleju, prawie bezbarwne, nazywa się *żelatyną*. Doskonałe własności klejące ma kazeina.

Białka mogą służyć do stabilizacji zoli metali, emulsji i pian. Na stabilizowaniu bromku srebrowego za pomocą żelatyny oparty jest wyrób emulsji światłoczułych. Zdolność białek do zapobiegania koagulowaniu się roztworów koloidowych polega na wytwarzaniu przez białka stałych błonek na powierzchni ochraniających cząstek koloidowych.

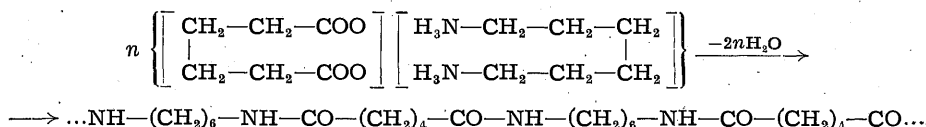
Białka mają duże zastosowanie do wyrobu mas plastycznych, w szczególności kazeina mleka służy do wyrobu galalitu. W ostatnich czasach zaczęto stosować białka również do wyrobu wełny sztucznej. Alkaliczne roztwory białek (kazeina, białka soi i grochu) przeciska się przez filierki do roztworu kwasu siarkowego. Powstające cienkie niteczki przeprowadza się w stan nierozpuszczalny przez „garbowanie” formaliną, co powoduje powstawanie — pomiędzy grupami aminowymi białka — mostków metylenowych, dzięki którym białko staje się nierozpuszczalne i niepęczniejące.

MASY I WŁÓKNA POLIAMIDOWE

Podczas badania procesów polikondensacji dwuamin z kwasami dwukarboksylowymi otrzymano bardzo ciekawe i ważne wyniki praktyczne. Okazało się np., że podczas ogrzewania soli kwasu adypinowego z sześciometyleno-1,6-dwuaminą powstają produkty wielkocząsteczkowe o dość wy-

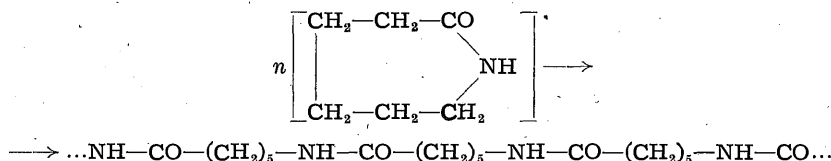
sokiej temperaturze topnienia, dające się wyciągać w stanie stopionym w nadzwyczaj mocne nici. Przez skręcenie wiązki takich nici można otrzymać piękne włókno sztuczne, bardzo zbliżone — pod względem własności izolacyjnych, termicznych i elektrycznych oraz powinowactwa do barwników — do naturalnej wełny i jedwabiu.

Reakcja polikondensacji prowadzi do takich produktów:



W tych produktach łańcuchy wielometylenowe $-(\text{CH}_2)_4-$ i $-(\text{CH}_2)_6-$ związane są przez ugrupowania amidowe $-\text{NH}-\text{CO}-$, które występują również w polipeptydach, substancjach naturalnych o charakterze białkowym, w keratynie wełny i fibroinie jedwabiu. Właśnie dzięki obecności ugrupowań amidowych te produkty syntetyczne mają cenne własności, zbliżone do własności włókien zwierzęcych.

Włókno sztuczne wyrabia się również z *kapronu*, czyli *perlonu*, produktu wielkocząsteczkowego, który otrzymuje się przez ogrzewanie do temp. około 200° pierścieniowego monomerycznego bezwodnika kwasu ε -aminokapronowego — ε -kaprolaktamu (str. 677).

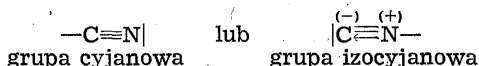


Produkt analogiczny otrzymywany z kwasu adypinowego i sześciometylenodwuaminy nazywa się *nylonem*.

Podobne produkty powstają podczas polikondensacji innych kwasów dwukarboksylowych (pimelinowego itp.) lub innych dwuamin (czterometylenodwuaminy itp.).

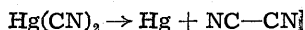
ZWIĄZKI CYJANU

Związki cyjanu znane są od r. 1704, kiedy to został odkryty błękit pruski. Badania Gay-Lussaca (1815) stwierdziły, że istnieje „rodnik“ CN, mający podobieństwo do chlorowców. Zgodnie z poglądami współczesnymi ten jednowartościowy rodnik może mieć budowę dwojaką:



Cyjan

Cyjan (dwucyjan) był otrzymany przez Gay-Lussaca podczas ogrzewania cyjanku rtęciowego



Ten sposób stosuje się również i obecnie do otrzymywania cyjanu.

Do otrzymywania cyjanu poleca się również sposób polegający na dolewaniu po kropli roztworu cyjanku potasowego do roztworu siarczanu miedziowego



Powstawanie cyjanu jest w tym przypadku analogiczne do wydzielania się jodu podczas działania jodku potasowego na siarczan miedziowy.

Metodą spektroskopową wykryto powstawanie znikomych ilości cyjanu podczas żarzenia węgla w łuku elektrycznym w atmosferze azotu.

Cyjan jest gazem bezbarwnym, bardzo trującym, o ostrym zapachu, stosunkowo łatwo skraplającym się na ciecz (temp. wrz. $-20,7^\circ$), krzepnącym w temp. $-34,4^\circ$. Rozpuszcza się w wodzie i jeszcze lepiej w alkoholu, lecz roztwory te szybko ulegają zmianom chemicznym, wydzielając płatki tzw. *kwasu azułowatego*; po opadnięciu kwasu azułowatego w roztworze pozostają: szczawian amonowy, węglan amonowy, cyjanowodór i mocznik.

Cyjan jest związkiem endotermicznym (ciepło tworzenia 70 kcal/mol). Pali się ładnym pomarańczowym płomieniem o niebieskim brzegu.

Cyjan jest nitrylem kwasu szczawowego. Można go więc otrzymać przez odjęcie wody od amidu kwasu szczawowego; odwrotnie, cyjan przyłącza wodę pod działaniem stężonego kwasu solnego lub dwutlenku wodoru (co dziwniejsze — również pod wpływem aldehydu octowego) i przechodzi w amid kwasu szczawowego.

Cyjan reaguje z zimnym roztworem wodorotlenku potasowego podobnie jak chlorowce, z wytworzeniem cyjanku potasowego i cyjanianu potasowego



Kwas siarkawy redukuje cyjan na cyjanowodór.

Podczas powstawania cyjanu z cyjanku rtęciowego, jak i podczas elektrolizy cyjanku potasowego otrzymuje się polimer cyjanu — *paracyjan* — $(\text{CN})_x$, bezpostaciowy brązowy proszek, nierozpuszczalny, o nieznanym ciężarze cząsteczkowym, depolimeryzujący się w wysokich temperaturach na $(\text{CN})_2$.

Cyjanowodór (kwas pruski) i jego sole

Sole cyjanowodoru powstają podczas żarzenia węgla lub substancji organicznych w atmosferze azotu w obecności metali lub mocnych zasad oraz przez ogrzewanie z tymi metalami i zasadami azotowych substancji organicznych. Podczas przepuszczania amoniaku przez rozżarzony węgiel powstaje cyjanek amonowy.

Cyjanki mają duże zastosowanie praktyczne: do ekstrahowania złota z rud, do pokrywania metali metalami bardziej szlachetnymi za pomocą galwanoplastyki, do wytwarzania błękitu pruskiego i in.

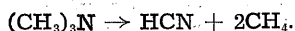
Spśród soli zespolonych największe znaczenie ma żelazocyjanek potasowy $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (sól żółta) i żelazicyjanek potasowy $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (sól czerwona), który w roztworach alkalicznych działa jako silny środek utleniający.

Sole kwasu cyjanowodorowego opisane są w podręcznikach chemii ogólnej lub nieorganicznej.

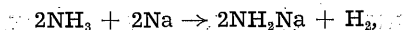
Istnieje szereg metod przemysłowych otrzymywania cyjanków. Do najstarszych należy wytwarzanie żelazocyjanku potasowego przez żarzenie odpadków pochodzenia zwierzęcego (krew, obrzynki rogu, skóry itd.) z potażem i opiłkami żelaznymi.

W ostatnich czasach znalazły zastosowanie również następujące metody otrzymywania cyjanków:

1. *P i r o l i z a t r ó j m e t y l o a m i n y*, powstającej podczas prażenia melasy bez dostępu powietrza (ze znajdującej się w niej betainy); otrzymuje się wtedy cyjanowodór i metan



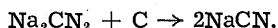
2. *O g r z e w a n i e w ę g l a d r z e w n e g o z s o d e m w s t r u m i e n i u a m o n i a k u*. Początkowo powstaje w temp. 500—600° amidek sodowy



który wytwarza z węglem cyjanamidek sodowy (str. 731)



Cyjanamidek sodowy daje w temp 800° cyjanek sodowy



W sposób analogiczny można również zamienić na cyjanki cyjanamidek wapniowy.

Duże ilości związków cyjanowych gromadzą się w masach oczyszczających gaz świetlny.

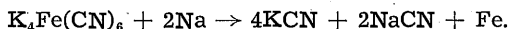
Cyjanek potasowy można otrzymać przez ogrzewanie żelazocyjanku potasowego



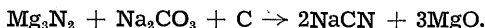
lub przez działanie nań potażem (powstaje mieszanina cyjanku potasowego i cyjanianu potasowego)



Jednym z najprostszych sposobów otrzymywania na skalę przemysłową cyjanków metali alkalicznych jest ogrzewanie żelazocyjanku potasowego z sodem



Cyjanki można łatwo otrzymać przez prażenie azotku magnezu z węglem alkalicznym i węglem



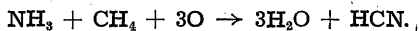
Można również działać bezpośrednio azotem na mieszaninę magnezu, sody i węgla w podwyższonej temperaturze.

Spośród cyjanków jedynie sole metali alkalicznych oraz cyjanek rtęciowy są rozpuszczalne w wodzie. Cyjanki wyróżniają się dużą skłonnością do tworzenia soli podwójnych i zespolonych.

Cyjanowodór otrzymuje się przez ogrzewanie cyjanku potasowego lub sodowego, jak i żelazocyjanku potasowego, z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Bezwodny cyjanowodór można wydzielić z roztworu wodnego za pomocą destylacji frakcjonowanej.

Cyjanowodór można wytworzyć bezpośrednio z pierwiastków podczas przepuszczania azotu i wodoru przez rozżarzony węgiel. Jest to reakcja odwracalna. Pod ciśnieniem atmosferycznym i w temp. 2148° powstaje 4,7% HCN.

Na skalę przemysłową można otrzymywać cyjanowodór metodą Andrusowa — przez utlenienie powietrzem amoniaku i metanu na katalizatorze platynowym



Cyjanowodór występuje w dość znacznych ilościach w roślinach, zarówno w stanie wolnym, jak i związanym, szczególnie w postaci glikozydów, np. amigdaliny (str. 611).

Pewne odmiany fasoli (*Phaseolus linatus*) są bogate w glikozyd cyjanowodoru. Liście rośliny jawańskiej *Pangium edule* zawierają znaczne ilości wolnego cyjanowodoru.

Cyjanowodór bezwodny jest cieczą bezbarwną o mocnym zapachu gorzkich migdałów, rozpuszczalną w wodzie; gęstość 0,697 (w temp. 18°), temp. wrz. 25°. Cyjanowodór jest jedną z najsilniejszych trucizn. Nadzwyczaj trujące są również jego sole, przy czym najbardziej trujące są sole dysocjujące elektrolitycznie w roztworach wodnych.

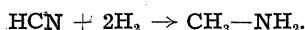
Bardzo rozcieńczone roztwory cyjanowodoru stosuje się w lecznictwie jako środek uspokajający. Do tego celu używa się destylatu zhydrolizowanych — pod działaniem kwasów — liści wiśni laurowej, pestek moreli i in. (str. 611), sprzedawanego pod nazwą wody z gorzkich migdałów lub kropli laurowych. Pod tą samą nazwą stosuje się również i roztwory czystego cyjanowodoru.

Cyjanowodór jest jednym z najsłabszych kwasów; jego stała dysocjacji elektrolitycznej ($K_{20} = 4,8 \cdot 10^{-11}$) jest w przybliżeniu 10 000 razy mniejsza aniżeli kwasu octowego.

Czysty bezwodny cyjanowodór jest dość trwały, lecz w obecności śladów wilgoci, amoniaku, cyjanków i innych domieszek, jak również w roztworach wodnych rozkłada się szybko, w szczególności na świetle, przy czym powstaje amoniak, kwas mrówkowy i szczawiowy oraz brunatne nierozpuszczalne substancje azulminowe.

Cyjanowodór ma dużą zdolność do reakcji przyłączania i pod tym względem przypomina izocyjanki: przyłącza więc np. chlorowodór, siarkowodór, kwas siarkawy itd.

Przez redukcję cyjanowodoru powstaje metyloamina



Cyjanowodór można rozpatrywać jako nitryl kwasu mrówkowego. Istotnie powstaje on podczas destylacji mrówczanu amonowego z bezwodnikiem fosforowym, a przyłączając wodę tworzy kwas mrówkowy i amoniak (str. 268).

Cyjanowodór ma skłonność do polimeryzowania.

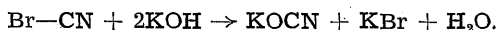
Udowodniono, że cyjanowodór trójcząsteczkowy, powstający wraz z szeregiem innych produktów podczas stania słabo alkalicznych roztworów, ma budowę nitrylu kwasu aminomalonowego $\text{NC—CH(NH}_2\text{)—CN}$.

Chlorowcowe związki cyjanu

Chlorowcowe związki cyjanu powstają podczas działania chlorowców na sole cyjanowodoru, np.



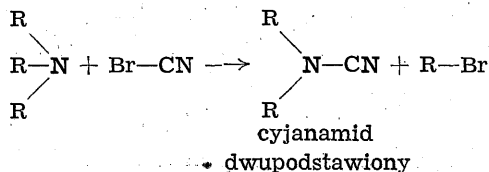
Są to substancje mające ogromną zdolność do reagowania. Podczas redukcji siarkowodorem lub kwasem siarkawym dają cyjanowodór. Pod działaniem wodnych roztworów alkaliów powstają sole kwasu cyjanowego



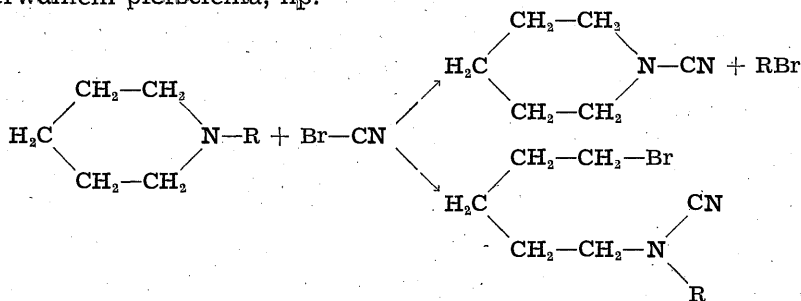
Chlorowcowe związki cyjanu łatwo polimeryzują tworząc połączenia o potrójnym ciężarze cząsteczkowym — chlorowcowe pochodne rodnika *cyjanuru* (str. 738), np. chlorek cyjanurowy $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$.

Podczas działania na chlorowcowe związki cyjanu amoniakiem, aminami pierwszorzędowymi powstają najpierw cyjanamidy, a następnie guanidyny (str. 731 i 758).

W badaniach nad złożonymi aminami trzeciorzędowymi, w tej liczbie i naturalnymi alkaloidami, duże znaczenie ma reakcja pomiędzy bromocyjanem i aminami trzeciorzędowymi. Z najprostszymi aminami trzeciorzędowymi reakcja ta przebiega w sposób następujący:



Z trzeciorzędowymi aminami pierścieniowymi reakcja ta może przebiegać w dwu kierunkach (reakcja Brauna), z których jeden związany jest z rozerwaniem pierścienia, np.



Chlorocyjan wrze w temp. $15,5^\circ$ i krzepnie w temp. -6° .

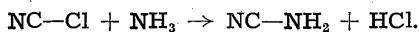
Bromocyjan topi się w 52° i wrze w temp. $61,3^\circ$.

Jodocyjan łatwo sublimuje; topi się w zatopionej kapilarze w temp. $146,5^\circ$.

Chlorowcowe związki cyjanu mają nadzwyczaj silne działanie łzawiące i są bardzo trujące.

Cyjanamid

Cyjanamid NC—NH_2 powstaje przez działanie amoniaku na chlorowcowe związki cyjanu

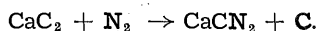


Dawniej otrzymywano cyjanamid przez odjęcie siarkowodoru od tiomocznika (za pomocą HgO)



lub przez odjęcie wody od mocznika (pod działaniem sodu lub chlorku tionylu SOCl_2).

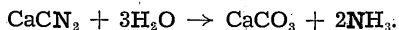
Obecnie pochodne metaliczne cyjanamidu ($\text{Na}_2\text{N—CN}$, CaN—CN) otrzymuje się w ogromnych ilościach w przemyśle. Szczególnie dużo wytwarza się cyjanamidku wapniowego CaN—CN (lub CaCN_2) przez prażenie węgla wapniowego (str. 350) w atmosferze azotu



Jest to reakcja silnie egzotermiczna. Do zapoczątkowania jej potrzebne jest ogrzanie do temp. $1000\text{—}1100^\circ$. Po dodaniu chlorku wapniowego (10%) reakcja zachodzi już w temp. $700\text{—}800^\circ$.

Reakcja ta jest bardzo ważnym sposobem wiązania azotu powietrza.

Cyjanamid techniczny, zwany *azotniakiem*, może służyć bezpośrednio do nawożenia gleby, chociaż jest do pewnego stopnia trujący dla roślin. Dodany zawczasu do gleby w stanie sproszkowanym rozkłada się z wytworzeniem dwutlenku węgla i amoniaku

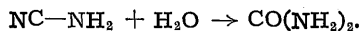


Proces ten można przeprowadzać w przemyśle — przez ogrzewanie cyjanamidku wapniowego z wodą pod ciśnieniem. Amoniak powstający w ten sposób z azotu powietrza można następnie wykorzystać do otrzymania kwasu azotowego. Z cyjanamidku wapniowego można również otrzymywać cyjanki (str. 728).

Z technicznych cyjanamidków wapnia i sodu, przez działanie na nie dwutlenku węgla, można łatwo otrzymać cyjanamid.

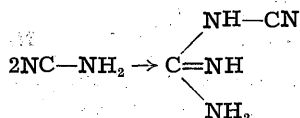
Cyjanamid ma postać bezbarwnych kryształów, rozpuszczających się na powietrzu, o temp. topn. $41\text{—}42^\circ$.

Cyjanamid przez przyłączenie wody pod wpływem alkaliów i kwasów daje mocznik



Przez przyłączenie siarkowodoru do cyjanamidu powstaje tiomocznik. Przez przyłączenie amoniaku i amin (z wyjątkiem trzeciorzędowych) powstaje guanidyna i jej pochodne.

Cyjanamid łatwo dimeryzuje się na *dwucyjanodwuamid* (cyjanoguanidyna)



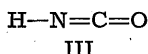
Cyjanamid $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$ jest tautomeryczny z substancją o budowie $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ (karbodwuimid). Podobnie jak i w innych przypadkach tautomerii znane są pochodne alkilowe odpowiadające obydwu odmianom, np. $\text{NC}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ i $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{C}=\text{NC}_3\text{H}_7$.

Kwas cyjanowy i izocyjanowy

Dla związków zawierających grupę cyjanową $-\text{C}\equiv\text{N}$ (lub izocyjanową $\text{C}\equiv\text{N}-$) i grupę wodorotlenową możliwe są następujące wzory strukturalne:



Oprócz tego, możliwy jest jeszcze i trzeci wzór



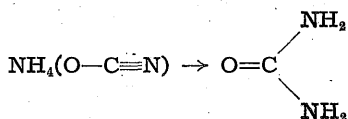
Związek o budowie I nazywa się *kwase cyjanowym*, a o budowie III — *kwase izocyjanowym*. Wzór budowy II przypisuje się obecnie kwasowi piorunowemu (str. 737).

Jak widać z powyższych wzorów, kwasy cyjanowy i izocyjanowy są związkami tautomerycznymi. Podobnie jak w przypadku cyjanowodoru, dotychczas znany jest tylko jeden kwas cyjanowy. Jego sole istnieją również tylko w jednej postaci. Natomiast estry, tj. produkty podstawienia wodoru w kwasie cyjanowym przez rodniki alkilowe, znane są w obu odmianach izomerycznych:



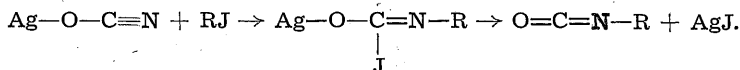
jakkolwiek pierwsze z nich nie zostały otrzymane w stanie czystym.

Podczas utleniania cyjanku potasowego przez stapianie z tlenkiem ołowiu lub podczas utleniania bezwodnego żelazocyjanku potasowego przez ogrzewanie z suchym dwuchromianem potasowym powstaje związek KOCN , zwany cyjanianem potasowym. Za pomocą reakcji podwójnej wymiany można otrzymać z soli potasowej trudno rozpuszczalną sól srebrową AgOCN , jak również sól amonową NH_4OCN , ciekawą z tego względu, że na niej W ö h l e r dokonał pierwszej syntezy substancji organicznej — mocznika



Zagadnienie budowy soli kwasu cyjanowego nie jest zupełnie jasne, podobnie jak soli cyjanowodoru (str. 293). Reakcje powstawania z nich pochodnych kwasu izocyja-

nowego (patrz niżej) można wyjaśnić początkowym przyłączeniem czynnika alkilującego



Kwas cyjanowy. Podczas działania kwasów na sole kwasu cyjanowego nie można otrzymać samego kwasu, gdyż w tych warunkach przyłącza on natychmiast wodę i rozkłada się na amoniak i dwutlenek węgla

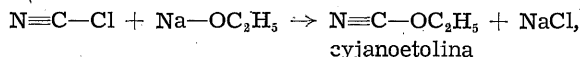


Wolny kwas cyjanowy można otrzymać przez ogrzewanie jego polimeru $\text{H}_3\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3$ — *kwasu cyjanurowego* — i skraplanie powstającej pary w mieszaninie oziębiającej.

Kwas cyjanowy jest cieczą bezbarwną, lotną, gryzącą. Jest bardzo nietrwały. Już w temperaturze poniżej 0° polimeryzuje w ciągu godziny, tworząc mieszaninę dwu stałych polimerów: *cyjamelidu* i *kwasu cyjanurowego*. Jeżeli naczynie z kwasem cyjanowym nie znajduje się w mieszaninie oziębiającej, to polimeryzacja następuje wybuchowo. Para kwasu cyjanowego polimeryzuje w temperaturze poniżej 150° na cyjamelid, powyżej 150° — na kwas cyjanurowy.

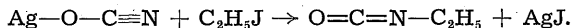
Kwas cyjanurowy jest trimerem pierścieniowym kwasu cyjanowego $(\text{HOCN})_3$, a cyjamelid — prawdopodobnie polimerem liniowym $(\text{HOCN})_n$.

Estry kwasu cyjanowego w stanie czystym nie są znane. Jednak niewątpliwie powstają one początkowo podczas działania chlorocyjanu na alkoholan sodowy

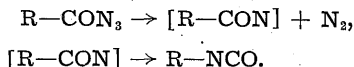


ponieważ z produktu tej reakcji można wydzielić trimer estru kwasu cyjanowego, tj. ester kwasu cyjanurowego $(\text{NCOC}_2\text{H}_5)_3$.

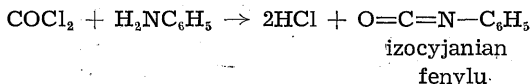
Estry kwasu izocyjanowego powstają łatwo podczas działania halogenków alkilowych na sole kwasu cyjanowego, np.



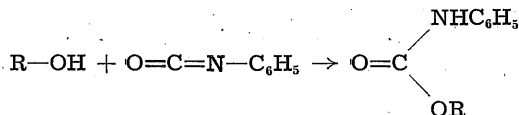
Można je również łatwo otrzymać przez ogrzewanie azydów kwasów w roztworach obojętnych:



Estry kwasu izocyjanowego zawierające rodniki aromatyczne powstają pod działaniem fosgenu (str. 742) na aminy aromatyczne, np. na anilinę



Takie estry stosuje się często do identyfikowania różnych alkoholi, z którymi reagują dając krystalizujące dobrze arylouretany (str. 749) o wyraźnej temperaturze topnienia



Estry kwasu izocyjanowego są cieczami o nieprzyjemnym zapachu i dużej zdolności do reagowania.

Kwas tiocyjanowy (rodanowodorowy) i olejki gorczyczne

Analogicznie do dwu odmian tautomerycznych kwasu cyjanowego można napisać wzory dwu odmian kwasu tiocyjanowego:



Również w tym przypadku znany jest tylko jeden kwas tiocyjanowy, zwany zwykle *kwadem rodanowodorowym* (rodnik SCN nazywa się *rodanem*), natomiast pochodne alkilowane (estry) znane są w obydwu postaciach.

Podczas gotowania roztworów cyjanku potasowego z siarką powstaje *rodanek potasowy* KSCN.

Drogą podwójnej wymiany można otrzymać rodanek srebrowy AgSCN, nierozpuszczalny w wodzie i w rozcieńczonych kwasach.

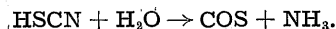
Rodanek rtęciawy ma własność dawania, podczas ogrzewania, masy porowatej o nadzwyczaj dużej objętości (węże faraona).

Powstawanie krwistoczerwonego rodanku żelazowego $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ jest reakcją jakościową na sole żelazowe i ma zastosowanie jako wskaźnik podczas miareczkowania soli srebrowych rodankiem potasowym.

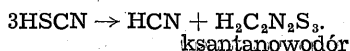
Kwas rodanowodorowy $\text{H-S-C}\equiv\text{N}$ jest znacznie trwalszy od kwasu cyjanowego. Może być otrzymany w postaci roztworu wodnego przez działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego na rodanek potasowy. Kwas bezwodny można otrzymać przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem rodanku potasowego z wodorosiarczanem potasowym w strumieniu wodoru. Kwas rodanowodorowy jest cieczą żrącą, mało trującą, zastygającą w temp. około 5° na kryształ. Ciekły kwas szybko polimeryzuje. Kwas rodanowodorowy jest mocnym kwasem, zbliżonym pod względem mocy do kwasu solnego.

Niewielkie ilości kwasu rodanowodorowego lub jego soli znajdują się w ślinie; stwierdzono jego obecność w soku żołądkowym, w moczu i w wielu organach zwierzęcych. Dość duże ilości wolnego kwasu rodanowodorowego znajdują się w świeżym soku cebuli (*Allium coepa*).

Podczas gotowania roztworów kwasu rodanowodorowego o średnim stężeniu z kwasem siarkowym następuje rozkład

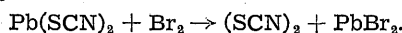


Rozcieńczone roztwory wodne kwasu rodanowodorowego są bardzo trwałe, natomiast stężone rozkładają się według równania



Pod działaniem suchego chloru na suchy rodanek potasowy powstają produkty o składzie $(\text{CNS})_x$, które pod wpływem alkaliów dają żółty barwnik — *kanarynę* — o składzie $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_7$.

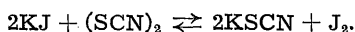
Rodan $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$. Pod działaniem bromu (również jodu) na rodanki w rozpuszczalnikach obojętnych (dwusiarczek węgla, chloroform i in.) powstaje „wolny” rodan



Rodan można również otrzymać przez elektrolizę rodanku potasowego lub amonowego w roztworze acetonowym i przez utlenienie kwasu rodanowodorowego. Po oziębieniu rodan wydziela się z roztworów w postaci bezbarwnych kryształów, topiących się w temp. -3° . Roztwory rodanu rozkładają się stopniowo już w zwykłej temperaturze. Woda rozkłada rodan według równania

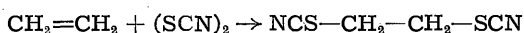


Rodan ma własności chlorowców, przy czym pod względem własności stoi pomiędzy bromem i jodem. Jego reakcja z jodkiem potasowym jest odwracalna

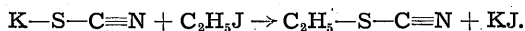


Rodan daje z jodkiem potasowym związek $\text{K}(\text{SCN})_3$, podobny do KJ_3 . W obecności wody i alkaliów rodan działa jak środek utleniający.

Rodan przyłącza się do podwójnego wiązania związków nienasyconych



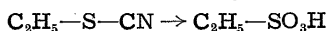
Estry kwasu rodanowodorowego. Podczas działania halogenków alkilowych i innych środków alkilujących na sole kwasu rodanowodorowego (w przeciwieństwie do reakcji z solami kwasu cyjanowego) powstają estry odpowiadające budowę kwasowi tiocyjanowemu, a nie izotiocyanowemu



Taką budowę estrów potwierdza to, że podczas redukcji dają one merkaptany i cyjanowodór, który może ulec redukcji na metyloaminę

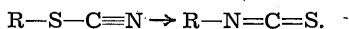


natomiast podczas utlenienia tworzą kwasy sulfonowe

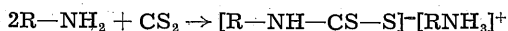


Estry kwasu rodanowodorowego są cieczami o zapachu cebuli, jednak niezbyt ostrym. Estry niższe wrzą bez rozkładu. W wyższych temperaturach zachodzi przemiana estrów kwasu rodanowodorowego na estry kwasu izotiocyanowego, czyli olejki gorczyczne. Szczególnie łatwo, już podczas destylacji, ester allilowy izomeryzuje na allilowy olejek gorczyczny.

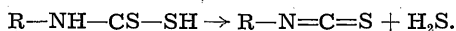
Estry kwasu izotiocyanowego (olejki gorczyczne). Estry kwasu izotiocyanowego powstają podczas ogrzewania estrów kwasu rodanowodorowego



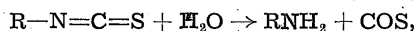
Inna zwykła metoda otrzymywania olejków gorczycznych polega na działaniu dwusiarczku węgla na aminy pierwszorzędowe, przy czym początkowo powstają sole podstawionych kwasów tiokarbaminowych i amin



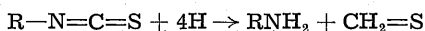
Powstające z nich wolne kwasy tracą pod działaniem soli rtęciowych lub żelazowych siarkowodor i przechodzą w olejki gorczyczne



Budowę olejków gorczycznych potwierdza fakt, że pod działaniem kwasu siarkowego przyłączają wodę i rozkładają się na aminę pierwszorzędową i tlenosiarczek węgla

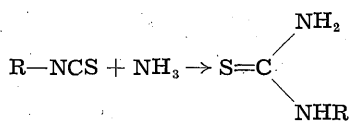


a podczas redukcji dają aminę pierwszorzędową i tioformaldehyd



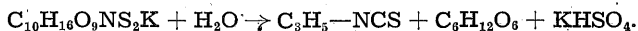
Tioformaldehyd nie jest znany w stanie wolnym, lecz jedynie w postaci polimeru — *trójtioformaldehydu* $(\text{CH}_2\text{S})_3$.

Olejki gorczyczne są podatne do reakcji przyłączania, analogicznych do reakcji estrów izocyjanowych. Na przykład podczas działania amoniaku i amin powstają podstawione pochodne tiomocznika



Olejki gorczyczne są cieczami o nadzwyczaj ostrym zapachu.

Olejki gorczyczne występują w przyrodzie w pewnych roślinach w postaci glikozydów i podczas ich hydrolizy wydzielają się w stanie wolnym. Na przykład w nasionach zwykłej czarnej gorczycy (*Sinapis nigra*) oraz w nasionach gorczycy sarepskiej (*Sinapis juncea*) znajduje się glikozyd zwany *synigriną* (str. 612). Glikozyd ten ulega hydrolizie pod działaniem enzymu *mirozyny* wytwarzając zwykły (allilowy) olejek gorczyczny, glikozę i wodorosiarczan potasowy



Allilowy olejek gorczyczny, który można otrzymać również syntetycznie z jodku allilu i rodanku potasowego i następną izomeryzacją rodanku allilu, jest cieczą o gęstości 1,010 (w temp. 17°) i temp. wrz. 150°. Ma nadzwyczaj ostry zapach i własności łzawiące; na skórze wywołuje uczucie palenia i pęcherze. Przyjęty do wewnątrz w nieco większej ilości działa jak silna trucizna.

Kwas piorunowy

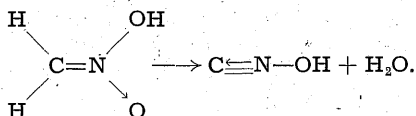
Związek zawierający rodnik cyjanowy i grupę wodorotlenową może mieć — oprócz budowy kwasów cyjanowego i izocyjanowego — również budowę $C\equiv N-OH$, którą przypisuje się obecnie kwasowi piorunowemu.

Podczas działania na alkohol kwasem azotowym w obecności rtęci (H o w a r d, 1800) powstaje nadzwyczaj wybuchowa sól kwasu piorunowego, zwana *rtęcią piorunującą*. Liebig i Gay-Lussac otrzymali sól srebrową tego kwasu i udowodnili, że ma ona taki sam skład, jak i cyjanian srebrowy $AgOCN$. Był to pierwszy stwierdzony przez chemików przypadek izomerii.

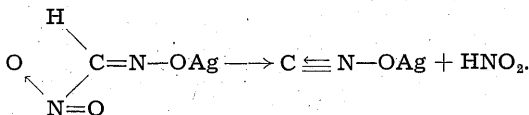
Nie tylko ustalenie budowy, lecz i oznaczenie ciężaru cząsteczkowego związków piorunowych nastęrczało wielkie trudności* i dopiero w r. 1894 N e f zdołał ustalić budowę kwasu piorunowego i jego soli.

Następujące dowody przemawiają za taką budową.

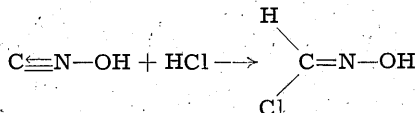
1. Piorunian rtęciowy powstaje z nitrometanu przez działanie chlorku rtęciowego na sól sodową izonitrometanu



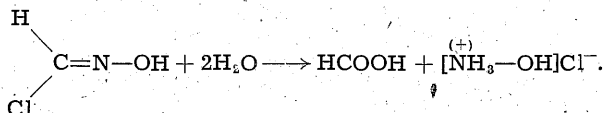
2. Jeszcze łatwiej powstaje piorunian srebrowy z soli srebrowej kwasu metylnitrolowego, z odsczcpieniem kwasu azotowego



3. Podczas działania kwasów na sole kwasu piorunowego początkowo zachodzi przyłączenie

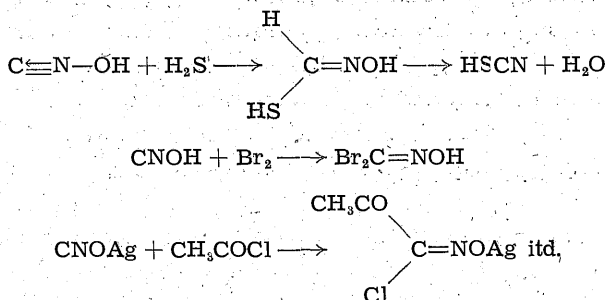


a następnie hydroliza, z wytworzeniem kwasu mrówkowego i hydroksyloaminy



* Szczegółowe badania przemian kwasu piorunowego, wykonał S z i s z k o w w latach 1857—1865; chociaż nie udało mu się ustalić budowy tego kwasu, to jednak wyniki jego prac były w dużym stopniu wykorzystane później.

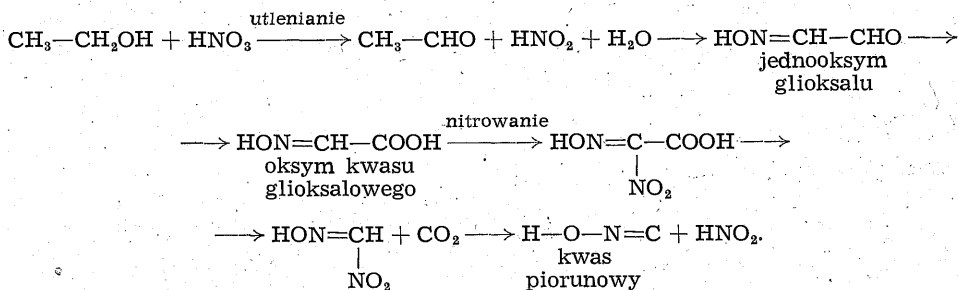
4. Wiele reakcji przyłączania jest analogicznych do reakcji przyłączania izocyjaników, np.:



Sam kwas piorunowy, którego nie można wydzielić w stanie czystym, jest substancją lotną, nadzwyczaj trującą, o zapachu cyjanowodoru.

Najważniejszą solą kwasu piorunowego jest rtęć piorunująca $\text{Hg}(\text{ONC})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, otrzymywana w podany już sposób z alkoholu, rtęci i kwasu azotowego. Znajduje ona duże zastosowanie w technice materiałów wybuchowych jako *detonator*, tj. substancja, która przez swój wybuch wywołuje detonację substancji wybuchowych, trudno eksplodujących, jak np. piroksylina, trotyl, kwas pikrynowy i in. Spłonki nabojów, zapalniki pocisków itp. napełnione są rtęcią piorunującą.

Mechanizm powstawania kwasu piorunowego można przedstawić w następujący sposób:

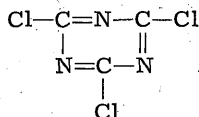


Przez działanie kwasu piorunowego na azotan rtęciowy powstaje trudno rozpuszczalna rtęć piorunująca.

Polimery kwasu cyjanowego

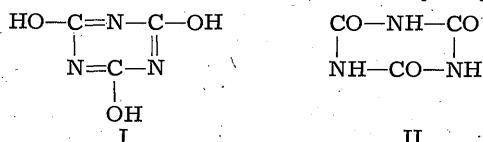
Kwasy cyjanurowy i izocyjanurowy. Związki chlorowcowe cyjanu, jak również i kwas cyjanowy mają skłonność do wytwarzania związków polimerycznych o potrojonym ciężarze cząsteczkowym.

Chlorocyjan i bromocyjan polimeryzują w obecności śladów kwasów tworząc związki $C_3N_3Cl_3$ i $C_3N_3Br_3$, zwane *chlorkiem* i *bromkiem cyjanurowym*. Związki te mają budowę pierścieniową



W przeciwieństwie do chlorocyjanu i bromocyjanu, chlorek cyjanurowy i bromek cyjanurowy mają jedynie słaby zapach i nie drażnią błon śluzowych organów oddechowych i oczu. Chlorek cyjanurowy topi się w temp. 154° i można go destylować w temp. około 195° . Jest prawie nierozpuszczalny w wodzie, lecz woda gorąca hydrolizuje go powoli na *kwas cyjanurowy* $C_3N_3O_3H_3$. Kwas ten powstaje również podczas polimeryzacji kwasu cyjanowego i podczas ogrzewania mocznika. Kwas cyjanurowy krystalizuje z wody, lub z alkoholu zawierającego wodę, z dwoma cząsteczkami wody. Odwodniony kwas cyjanurowy przechodzi podczas ogrzewania, nie topiąc się, w jednocząsteczkowy kwas cyjanowy.

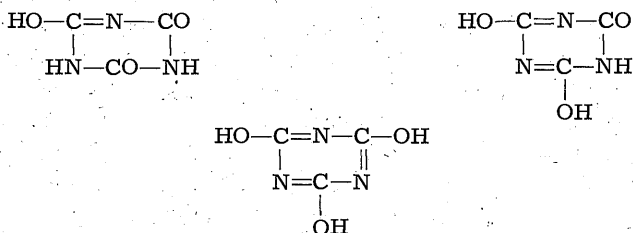
Powstawanie kwasu cyjanurowego przez działanie wody na chlorek lub bromek cyjanurowy pozwala sądzić o jego budowie. Można przypuszczać, że występuje on w dwu odmianach tautomerycznych:



Substancja o wzorze I nazywa się *kwasem cyjanurowym*, a substancja o wzorze II — *kwasem izocyjanurowym*.

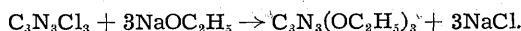
Budowa kwasu cyjanurowego (w rozumieniu wyboru pomiędzy wzorem I i II) nie jest jeszcze dotychczas znana.

Kwas cyjanurowy pod działaniem roztworów wodorotlenków alkalicznych daje na zimno sól zawierającą dwa atomy metalu jednowartościowego, natomiast podczas ogrzewania ze stężonymi alkaliami — sól obojętną, np. sól trójsodową $Na_3C_3N_3O_3$. Na tej podstawie H a n t z s c h wyraził przypuszczenie, że kwas cyjanurowy ma budowę II, a pod działaniem alkaliów zachodzi stopniowe przemieszczenie trzech atomów wodoru od atomów azotu do atomów tlenu i wytworzenie odmian tautomerycznych:



Ciekawe jest, że kwas cyjanurowy rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym bez rozkładu.

Estry kwasu cyjanurowego powstają podczas działania związków chłorcowych cyjanuru na alkohole sodowe

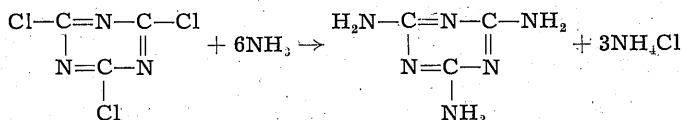


Jeżeli działa się w niskiej temperaturze halogenkiem alkilu na sól srebrną kwasu cyjanurowego, to również powstają estry kwasu cyjanurowego, w których alkil związany jest z tlenem. Ester trójmetylowy topi się w temp. 135° i wrze w temp. 265° . Estry kwasu cyjanurowego hydrolizują pod działaniem alkaliów dając alkohol i sól kwasu cyjanurowego.

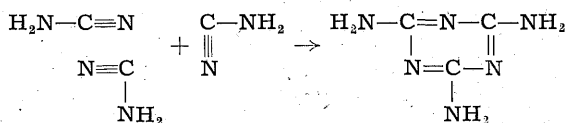
Jeżeli natomiast ogrzewa się jodek alkilu ze solą srebrną kwasu cyjanurowego, to powstaje ester kwasu izocyjanurowego, w którym alkil jest związany z azotem; jako dowód może służyć to, że estry te pod działaniem alkaliów rozkładają się na aminy pierwszorzędowe i dwutlenek węgla.

Podczas długotrwałego ogrzewania estry kwasu cyjanurowego izomeryzują się na estry kwasu izocyjanurowego. Ester trójmetylowy kwasu izocyjanurowego topi się w temp. 175° i wrze w temp. 274° .

Melamina. Podczas działania amoniaku na chlorek cyjanurowy albo przez polimeryzację cyjanamidu powstaje amid kwasu cyjanurowego, nazywany zwykle *melaminą*



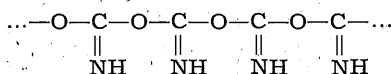
lub



Melamina krystalizuje w postaci drobnych bezbarwnych igiełek; ma własności mocnej zasady. Melaminę otrzymuje się obecnie w skali przemysłowej. Przez kondensację melaminy z aldehydem mrówkowym powstają żywice wielkocząsteczkowe, przypominające żywice karbamidowe (patrz str. 760).

Znany jest również jednoamid kwasu cyjanurowego, tzw. *amelid*, i dwuamid, który nosi nazwę *ameliny*. Obydwa te amidy są proszkami bezbarwnymi, drobnokrystalicznymi, nie mającymi własności zasadowych i słabo rozpuszczalnymi w wodzie.

Cyjamelid. Cyjamelidowi należy widocznie przypisać budowę polimeru liniowego kwasu cyjanowego $(\text{HOCN})_n$

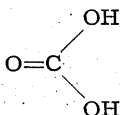


analogiczną do budowy paraformaldehydu. Cyjamelid, podobnie do tego ostatniego, łatwo depolimeryzuje się podczas ogrzewania. Podczas gotowania cyjamelidu z wodą tworzą się wskutek depolimeryzacji CO_2 i NH_3 . Powyższy wzór tłumaczy również zupełny brak własności kwasowych cyjamelidu.

Podczas działania chlorku cyjanurowego na cyjanek potasowy można otrzymać *cyjanek cyjanurowy* C_6N_6 , który jest jakby heksamerem cyjanu; związek ten krystalizuje w postaci bezbarwnych pryzmatów, które topią się w temp. 119° i wrą w temp. 260° .

POCHODNE KWASU WĘGLOWEGO

Do pochodnych kwasu węglowego, w szerokim znaczeniu, należą wszystkie związki z jednym atomem węgla niezwiązanym bezpośrednio z atomem wodoru. W ten sposób za pochodne kwasu węglowego można uważać związki czterochlorowcowe metanu, cyjanamid, jak i kwasy cyjanowe i tioocyjanowe. W węższym ujęciu pochodnymi kwasu węglowego nazywa się produkty podstawienia grup wodorotlenowych w kwasie węglowym.

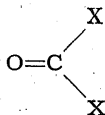
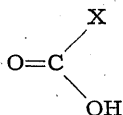


przez różne rodniki.

Własności kwasu węglowego oraz jego soli omawiane są w podręcznikach chemii nieorganicznej (ogólnej). W dalszym ciągu będą opisane ważniejsze pochodne kwasu węglowego, nie omówione w poprzednich rozdziałach.

Halogenki kwasu węglowego

Kwas węglowy, jako dwuzasadowy, powinien by dawać dwa szeregi halogenków:

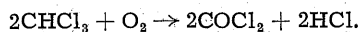


Fosgen (tlenochlorek węgla) COCl_2 jest pełnym chlorkiem kwasu węglowego. Substancję tę otrzymał po raz pierwszy **Davy** (1811) w wyniku połączenia tlenku węgla z chlorem w świetle słonecznym, skąd pochodzi nazwa fosgeny. W ciemności, bez katalizatorów, tlenek węgla i chlor łączą się jedynie w podwyższonej temperaturze (500° — 600°), przy czym w tych warunkach reakcja jest odwracalna. W temp. 500° równowagę osiąga się przy zawartości 67% fosgeny w mieszaninie, a w 800° fosgen całkowicie rozkłada się na chlor i tlenek węgla.

Reakcja fotochemiczna w zwykłej temperaturze jest również odwracalna. Podczas naświetlania krótkimi promieniami ultrafioletowymi w zwykłej temperaturze zawartość fosgeny w mieszaninie reakcyjnej w stanie równowagi wynosi 96—97%.

Temperaturę reakcji chloru z tlenkiem węgla można obniżyć za pomocą katalizatorów. W warunkach przemysłowych otrzymywania fosgenu stosuje się zwykle jako katalizator porowaty węgiel.

Fosgen powstaje również pod działaniem tlenu na czterochlorek węgla i chloroform w wysokiej temperaturze. Własności trujące chloroformu, przechowywanego nie w ciemności i przy dostępie powietrza, tłumaczy się częściowym utlenianiem na fosgen

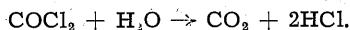


Fosgen jest gazem skraplającym się na ciecz o gęstości 1,411 (w temp. 4°), wrzącą w temp. 8,2°. Rozpuszcza się bardzo dobrze w benzenie i toluenie. Fosgen otrzymuje się w przemyśle bądź w postaci 20%-owego roztworu w toluenie, bądź skroplony (w butlach stalowych).

Fosgen jest trujący; ma zapach duszący i działa nadzwyczaj silnie na błony śluzowe i organy oddechowe człowieka i zwierząt. Na skutek tych własności fosgen w czasie pierwszej wojny światowej był stosowany jako trujący gaz bojowy.

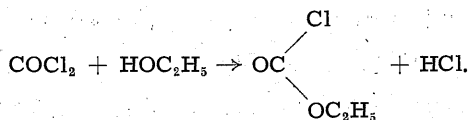
Fosgen, podobnie jak i inne chlorki kwasowe, ma dużą zdolność do reagowania, przy czym w reakcjach tych biorą kolejno udział jeden lub dwa atomy chloru.

Z wodą reaguje fosgen w zwykłej temperaturze, ale powoli, tworząc dwutlenek węgla i chlorowodór

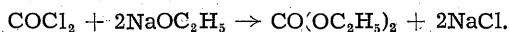


Reakcja ta przebiega o wiele łatwiej w obecności alkaliów.

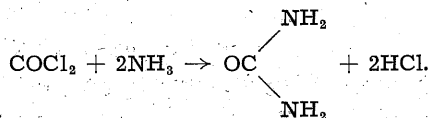
Z alkoholami reaguje początkowo jeden atom chloru i powstają estry kwasu chloromrówkowego (chlorowęglowego)



Dopiero podczas długotrwałego działania fosgenu na alkohol lub w reakcji z alkoholami powstają obojętne estry kwasu węglowego



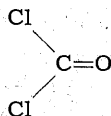
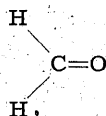
Fosgen tworzy z amoniakiem mocznik



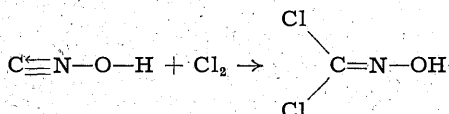
Podczas przepuszczania fosgenu przez ogrzany chlorek amonowy powstaje chlorek kwasu karbaminowego $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{Cl}$.

Fosgen jest materiałem wyjściowym do wielu syntez organicznych.

Fosgen można również traktować jako pochodną aldehydu mrówkowego, a mianowicie jako aldehyd dwuchloromrówkowy

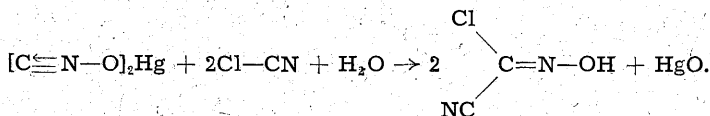


Oksymem takiego aldehydu dwuchloromrówkowego jest *oksym fosgenu*, otrzymywany przez chlorowanie kwasu piorunowego (daje się to osiągnąć przez ostrożne wprowadzenie soli kwasu piorunowego i chloru do stężonego kwasu siarkowego, z jednoczesnym oziębianiem)



Oksym fosgenu jest substancją bezbarwną, krystaliczną, topiącą się w temp. 39–40°. Wykazuje silne działanie ogólnie trujące i działa na skórę.

Podczas działania chlorocyjanu na rtęć piorunującą powstaje *chlorocyjanooksym*, cyjanowy analog oksymu fosgenu



Są to kryształy topiące się w 56°. Oksym fosgenu i chlorocyjanooksym nie ulegają hydrolizie pod działaniem wody i rozkładają się dopiero pod działaniem alkaliów.

Kwas chloromrówkowy (chlorowęglowy) $\text{Cl}-\text{CO}-\text{OH}$ jest niepełnym chlorkiem kwasu węglowego. W stanie wolnym jest nie znany, gdyż rozkłada się na CO_2 i HCl . Trwałe są jego estry (estry chloromrówkowe lub chlorowęglowe), które powstają pod działaniem fosgenu na alkohole (str. 743) lub przez chlorowanie estrów kwasu mrówkowego

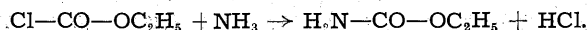


Estry chloromrówkowe są cieczami o ostrym, duszącym zapachu, przypominającym zapach fosgenu.

Ester metylowy kwasu chloromrówkowego $\text{Cl}-\text{CO}-\text{OCH}_3$ jest cieczą o gęstości 1,236 (w temp. 15°), wrzącą w temp. 71,4°. Przez działanie chloru można w nim zastąpić wszystkie atomy wodoru chlorem i otrzymać związek $\text{Cl}-\text{CO}-\text{OCCl}_3$, zwany *dwufosgenem*; daje on przez ogrzewanie fosgen.

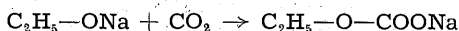
Ester etylowy kwasu chloromrówkowego wrze w temp. 95°.

Chlor w estrach kwasu chloromrówkowego jest bardzo ruchliwy. Przez działanie alkoholu lub alkoholanu na te estry powstaje obojętny ester kwasu węglowego, przez działanie amoniaku — ester kwasu karbaminoowego (uretan)

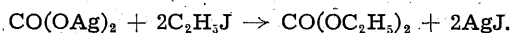


Estry kwasu węglowego

Kwaśne estry kwasu węglowego, zwane *kwasami alkilowęglowymi* (kwas metylowęglowy $\text{CH}_3\text{O}-\text{COOH}$, etylowęglowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{COOH}$), są w stanie wolnym nietrwałe i rozkładają się na odpowiedni alkohol i dwutlenek węgla. Trwalsze są ich sole, powstające podczas przepuszczenia dwutlenku węgla przez roztwór alkoholów metali alkalicznych

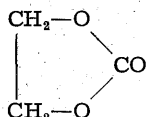


Estry obojętne kwasu węglowego (węglany dwualkylowe) można otrzymać z fosgenem lub estru chloromrówkowego (str. 743) oraz przez działanie halogenków alkilowych na węglan srebrowy



Estry obojętne kwasu węglowego są to ciecze o zapachu owocowym, bezbarwne, trudno rozpuszczalne w wodzie, wrzące bez rozkładu i dające zwykłe reakcje estrów. Ester dwuetylowy wrze w 126° .

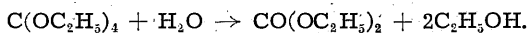
Kwas węglowy może dawać z alkoholami wielowodorotlenowymi estry pierścieniowe, np. ester obojętny glikolu etylenowego



Ester ortowęglowy $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ powstaje przez działanie chloropikryny na alkohol sodowy



Zwykły (etylowy) ester ortowęglowy wrze w temp. 158° z niewielkim rozkładem. Z wodą w obecności kwasu daje obojętny ester kwasu węglowego i alkohol

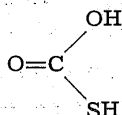
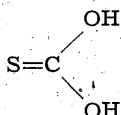


Pochodne kwasu węglowego zawierające siarkę

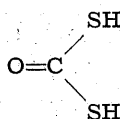
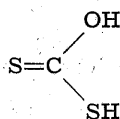
Analogami bezwodnika węglowego zawierającymi siarkę są: *dwusiarczek węgla* CS_2 i *tlenosiarczeczka węgla* COS .

Drogą stopniowego podstawiania tlenu w kwasie węglowym przez siarkę można by otrzymać następujące *kwasu tiowęglowe*:

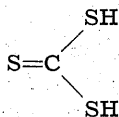
jednotiowęglowe



dwutiotęglowe



i trójtiotęglowy



Kwasy te mogą tworzyć odpowiednie chlorki kwasowe, estry, amidy i inne pochodne, jakkolwiek same kwasy są nietrwałe, podobnie jak i kwas węglowy.

Dwusiarczek węgla CS_2 powstaje przez bezpośrednie połączenie się pierwiastków podczas przepuszczania pary siarki nad rozżarzonym węglem. Reakcja ta jest odwracalna. W ten sposób otrzymuje się dwusiarczek węgla w przemyśle.

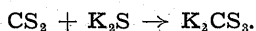
Czysty dwusiarczek węgla jest cieczą prawie bezbarwną i silnie załamującą światło, o gęstości 1,262 (w temp. 20°), temp. wrz. 46° i zapachu eterycznym, niebardzo nieprzyjemnym. Natomiast zwykły, techniczny dwusiarczek węgla ma wstrętny zapach rzodkwi. Para dwusiarczku węgla zapala się w bardzo niskiej temperaturze, wskutek czego jest on substancją bardzo niebezpieczną.

Dwusiarczek węgla rozpuszcza doskonale tłuszcze i inne substancje organiczne i dlatego ma duże zastosowanie jako rozpuszczalnik.

Dwusiarczek węgla jest dość trujący, zwłaszcza dla zwierząt niższych. Stosuje go się do niszczenia owadów szkodliwych dla roślin (np. do zwalczania szkodnika winorośli — filoksery).

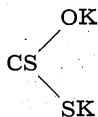
Pod działaniem chlorowców, w obecności katalizatorów można w dwusiarczku węgla zastąpić jeden lub obydwa atomy siarki atomami chlorowca i otrzymać związek CSCl_2 (*tiofosgen*) lub czterochlorek węgla CCl_4 . Siarka przechodzi w tej reakcji w chlorek siarki S_2Cl_2 .

Dwusiarczek węgla ma własności tiobezwodników. Łącząc się z siarczkami metali daje sole kwasu trójtiotęglowego

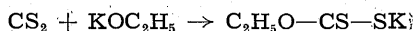


Przez działanie rozcieńczonych kwasów można wydzielić z tych soli sam kwas trójtiotęglowy w postaci oleistej cieczy, rozkładającej się na siarkowodor i dwusiarczek węgla. Sól potasową kwasu trójtiotęglowego stosuje się do niszczenia filoksery.

Kwasy ksantogenowe. Przez działanie dwusiarczku węgla na wodorotlenki alkaliczne powstaje sól kwasu dwutięgowego o budowie



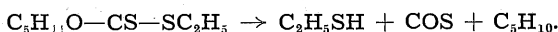
Kwaśne estry tego kwasu o wzorze ogólnym RO—CS—SH nazywają się *kwasami ksantogenowymi*. Sole kwasów ksantogenowych otrzymuje się przez działanie dwusiarczku węgla na alkoholate metali alkalicznych



Przez działanie halogenków alkilowych na sole kwasu ksantogenowego powstają estry kwasu ksantogenowego (pełne estry kwasu dwutięgowego), np.

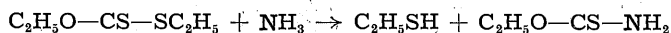


Estry te rozkładają się łatwo podczas ogrzewania na merkaptan, tlenosiarczek węgla i alken, np.



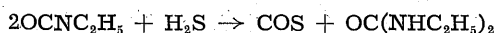
Ta reakcja, prowadząca do otrzymywania alkenów, okazała się bardzo użyteczną podczas badań nad węglowodarami klasy terpenów (metoda ksantogenowa Czugaiewa).

Przez działanie amoniaku na estry ksantogenowe powstają merkaptany i amidy kwasów ksantogenowych

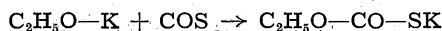


Na powstawaniu estrów ksantogenowych (str. 635 i nast.) polega metoda „wiskozowa” wyrobu jedwabiu sztucznego z celulozy.

Tlenosiarczek węgla COS można otrzymać przez połączenie tlenku węgla z siarką w temperaturze ciemnoczerwonego żaru (reakcja jest odwracalna) lub przez działanie wody na dwusiarczek węgla w temp. 400° . Oprócz tego można go otrzymać w szeregu różnych reakcji z rozmaitych pochodnych kwasu węglowego zawierających siarkę, np. z estrów ksantogenowych, lub przez działanie siarkowodorem na ester kwasu izocyjanowego



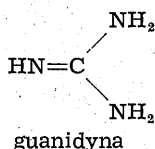
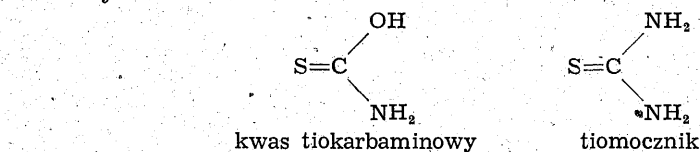
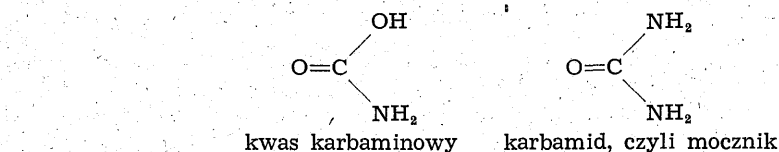
Tlenosiarczek węgla jest gazem bezbarwnym, o słabym nieprzyjemnym zapachu, silnie działającym na układ nerwowy. Alkalia pochłaniają powoli tlenosiarczek węgla tworząc sól kwasu jednotięgowego o budowie KO—CO—SH ; z alkoholami daje tlenosiarczek węgla sole kwaśnych estrów tegoż kwasu



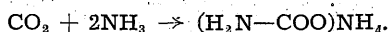
Pochodne kwasu węglowego zawierające azot

Pochodne kwasu węglowego zawierające reszty amoniaku zostały zbada-
ne nadzwyczaj szczegółowo i otrzymano ogromną liczbę najrozmaitszych
ich pochodnych. Częściowo można to wyjaśnić tym, że do tej klasy związ-
ków należy wiele substancji o dużym znaczeniu fizjologicznym.

Oprócz omówionych już wyżej kwasów cyjanowych, tiocyjanowych, ich
polimerów oraz cyjanamidu, do najprostszych związków tej klasy należą
jeszcze następujące amidy:

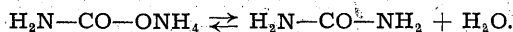


Kwas karbaminowy. Kwas karbaminowy $\text{HO}-\text{CO}-\text{NH}_2$, czyli kwaśny
amid kwasu węglowego, nie jest znany w stanie wolnym, lecz tylko
w postaci soli, estrów i chlorku kwasowego. Sól amonowa kwasu karbami-
nowego powstaje przez bezpośrednie połączenie amoniaku z bezwodni-
kiem węglowym

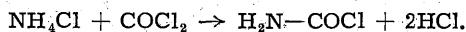


Z tego powodu jest ona stałą domieszką handlowego węglanu amono-
wego, stosowanego jako odczynnik w chemii analitycznej. Świeży roz-
twór wodny karbaminianu amonowego nie daje osadu z solami wapnia.
Podczas stania roztworu wodnego karbaminian amonowy przyłącza wodę
i powstaje węglan amonowy, strącający sole wapniowe.

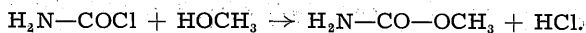
Karbaminian amonowy traci podczas ogrzewania cząsteczkę wody i pod
ciśnieniem przechodzi w mocznik.



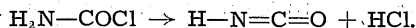
Chlorek kwasu karbaminowego $\text{H}_2\text{N}-\text{COCl}$ powstaje pod działaniem fosgenu na
ogrzany chlorek amonowy



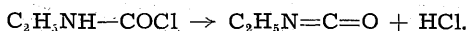
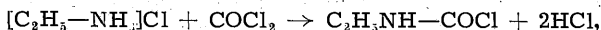
Jest to ciecz o nadzwyczaj ostrym zapachu. Z alkoholami daje estry



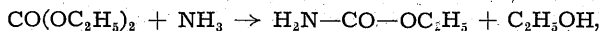
Podczas destylacji wrze z rozkładem w temp. 61° , tworząc kwas izocyjanowy i jego polimery oraz chlorowodór



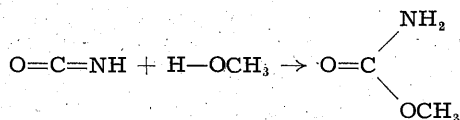
Sole amin pierwszorzędowych dają podczas ogrzewania z fosgenem chlorki kwasów N-alkilokarbaminowych. Podczas destylacji tych ostatnich tworzą się estry kwasów izocyjanowych



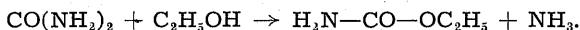
Uretany. Estry kwasu karbaminowego noszą nazwę zwyczajową *uretanów*. Można je otrzymać przez działanie amoniaku i amin pierwszorzędowych na estry kwasu chloromrówkowego lub na obojętne estry kwasu węglowego



w reakcji kwasu izocyjanowego z alkoholami



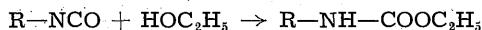
lub przez ogrzewanie mocznika z alkoholami



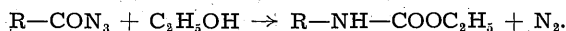
Uretany są substancjami bezbarwnymi, krystalicznymi, wrzącymi bez rozkładu. Wiele uretanów ma własności nasenne i znalazło zastosowanie w lecznictwie.

Ester etylowy kwasu karbaminowego, czyli zwykły uretan, ma postać płatków łatwo rozpuszczalnych w wodzie, o temp. topn. $48,5^\circ$ i temp. wrz. 184° .

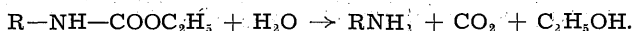
Przez przyłączenie alkoholi do estrów kwasu izocyjanowego powstają uretany podstawione przy azocie



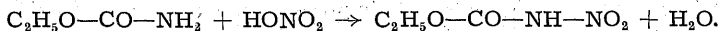
Podstawione uretany mogą również powstawać podczas gotowania azydków kwasów (str. 254) z alkoholami



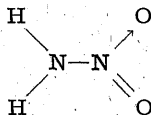
Hydroliza podstawionych uretanów prowadzi do powstawania amin; ta reakcja może służyć do otrzymywania amin pierwszorzędowych z kwasów organicznych (Curtius, patrz str. 254).



Przez działanie kwasu azotowego na uretan można otrzymać *nitrouretan*, w którym grupa nitrowa jest związana z azotem

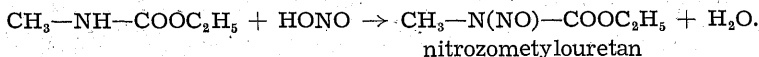


Podczas ostrożnej hydrolizy tej substancji powstaje nitroamid



tworzący kryształy topiące się z rozkładem w temp. 75°.

Pod działaniem kwasu azotowego na uretany jednoalkilowane przy azocie powstają *nitrozouretany*, np.



Pod działaniem alkaliów na nitrozometylouretan powstaje dwuazometan (str. 670).

Mocznik i jego pochodne

Mocznik, czyli karbamid, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ jest substancją o ogromnym znaczeniu w przemianie materii organizmów zwierzęcych. Występuje w dużych ilościach w moczu człowieka i ssaków, skąd pochodzi jego nazwa. Wykrył go w moczu Rouelle (1773); skład mocznika ustalił P r o u t (1818).

Mocz człowieka zawiera około 2% mocznika. Człowiek dorosły wydziela codziennie z moczem około 20 g mocznika. W przemianie materii ssaków około 80% azotu wydziela się w postaci mocznika, a tylko 20% przypada na inne substancje azotowe. Odwrotnie, mocz ptaków, gadów i wydzielin bezkręgowców, zawierają głównie kwas moczowy (patrz t. II). W krwi ssaków znajdują się niewielkie ilości mocznika; natomiast krew rekina zawiera prawie tyle mocznika, co mocz człowieka. Minimalne ilości mocznika znajdują się również w roślinach. Mocznik powstaje w organizmach z ciał białkowych.

W celu wydzielenia mocznika z moczu odparowuje się mocz z kwasem azotowym, przy czym krystalizuje azotan mocznika, który w reakcji z węglanem barowym daje wolny mocznik

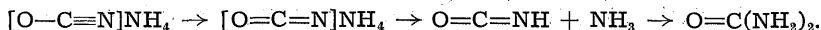


Mocznik można oddzielić od azotanu barowego przez rozpuszczenie w alkoholu.

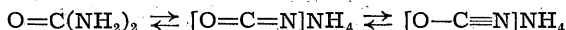
Pierwszy otrzymał syntetycznie mocznik W ö h l e r* (1828) przez odparowanie roztworu cyjanianu amonowego (mieszaniny cyjanianu potasowego i siarczanu amonowego); przy czym cyjanian amonowy izomeryzuje

* Fryderyk Wöhler (1800—1882), chemik niemiecki, uczeń Berzeliusa.

się na mocznik. Reakcję tę można traktować jako przyłączenie amoniaku do kwasu izocyjanowego



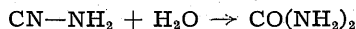
Walker i Gambley (1895) wykazali, że izomeryzacja cyjanianu amonowego na mocznik w roztworze wodnym jest reakcją odwracalną, przy czym równowaga



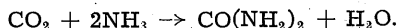
w roztworze gorącym ustala się przy zawartości kilku procent cyjanianu.

Mocznik można również otrzymać którymkolwiek ze zwykłych sposobów otrzymywania amidów kwasowych, np. przez działanie obojętnych estrów kwasu węglowego lub fosgenu na amoniak (str. 743), przez ogrzewanie węglanu amonowego lub karbaminianu amonowego (str. 748 i in.).

Poza tym mocznik można otrzymać przez przyłączenie wody do cyjanamidu



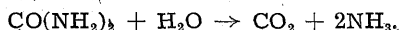
oraz bezpośrednio przez ogrzewanie, pod ciśnieniem, amoniaku i dwutlenku węgla



Mocznik krystalizuje z wody w postaci długich płaskich pryzmatów, podobnych do kryształów saletry potasowej, łatwo rozpuszczających się w wodzie i alkoholu i topiących się w temp. 133°. Mocznik można ostrożnie przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem; w temp. 160—190° destyluje cyjanian amonowy, a podczas silniejszego ogrzewania pod ciśnieniem atmosferycznym mocznik rozkłada z wydzielaniem amoniaku, dwutlenku węgla, biuretu (str. 753), kwasu cyjanurowego i innych substancji.

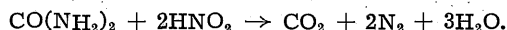
Mocznik jest obojętny wobec lakmusu, lecz tworzy związki o charakterze soli z jednym równoważnikiem kwasów. Azotan mocznika $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ i szczawian mocznika $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ są dość trudno rozpuszczalne. Mocznik tworzy związki zespolone z solami metali, np. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Mocznik, podobnie jak inne amidy, podczas ogrzewania z kwasami i alkaliami ulega hydrolizie z wytworzeniem dwutlenku węgla i amoniaku



Ta reakcja może przebiegać pod wpływem pewnych enzymów, zwanych *ureazami*, co powoduje tzw. „fermentację amoniakalną” moczu, zachodzącą pod wpływem drobnoustrojów. Dużo ureazy zawiera wyciąg z nasion soi.

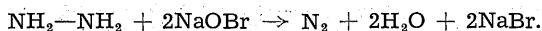
Działanie kwasu azotawego na mocznik prowadzi do rozkładu, przy czym podobnie jak i w przypadku innych amidów wydzielą się azot i dwutlenek węgla



Wolny azot wydziela się również z mocznika pod działaniem podchlorynów i podbrominów



Sześć lat temu udowodnił, że pierwotnym produktem działania bromu i alkaliów na mocznik jest hydrazyna $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, która powstaje analogicznie, jak powstają aminy z amidów kwasów (str. 257). Wydzielanie się azotu jest skutkiem dalszego działania podchlorynów (lub podbrominów) na hydrazynę



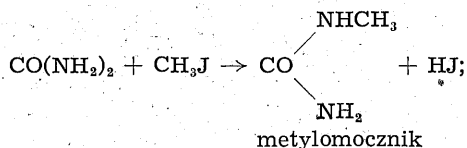
Na tej reakcji oparte jest ilościowe oznaczanie mocznika w moczu przez mierzenie ilości azotu gazowego (metoda Boródina*) .

Inna metoda oznaczania mocznika (metoda Liebiga) polega na zdolności mocznika do wytwarzania z azotanem rtęciowym nierozpuszczalnego osadu o składzie $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgO}$.

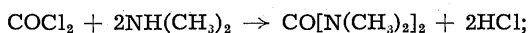
Najdokładniejsze metody oznaczania mocznika oparte są na hydrolizie w obecności kwasu fosforowego, przy czym inne domieszki moczu dające amoniak muszą być uprzednio usunięte. Po hydrolizie dodaje się alkaliów, odpędza amoniak z parą wodną i miareczkuje w zwykły sposób.

Liczne alkilowe pochodne mocznika można otrzymać:

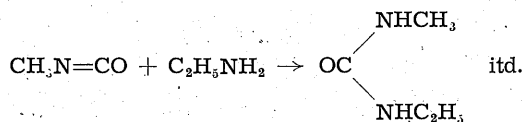
1) przez działanie na mocznik środków alkilujących, np.



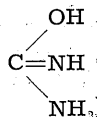
2) przez działanie fosgenu lub obojętnego estru kwasu węglowego na aminy pierwszo- lub drugorzędowe



3) przez przyłączenie amin (pierwszo- lub drugorzędowych) do kwasu izocyjanowego lub jego estrów

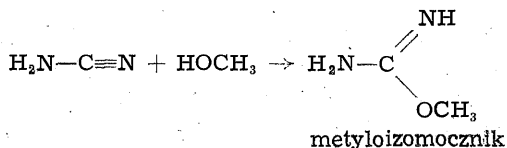


Mocznik reaguje niekiedy tak, jak gdyby miał budowę tautomeryczną



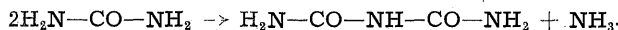
* Aleksander Porfirjewicz Borodin (1833—1887), profesor Akademii Wojskowo-medycznej (Medyczno-chirurgicznej) w Petersburgu, genialny kompozytor, jeden z uczestników „potężnej piątki” muzyków rosyjskich.

Pochodne tego izomocznika powstają przez przyłączenie alkoholi do cyjanamidu w obecności kwasu solnego



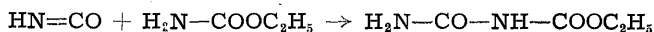
Podczas hydrolizy alkilomoczników powstają aminy, natomiast podczas hydrolizy alkiloizomoczników odszepia się grupa alkilowa i powstaje alkohol. Za pomocą tych reakcji została ustalona budowa pochodnych izomerycznych tych dwu szeregów.

Biuret $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$. Podczas ostrożnego ogrzewania mocznika powstaje biuret jako główny produkt reakcji



Biuret jest amidem kwasu allofanowego $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{COOH}$. Kwas allofanowy znany jest jedynie w postaci soli; w stanie wolnym rozkłada się na dwutlenek węgla i mocznik.

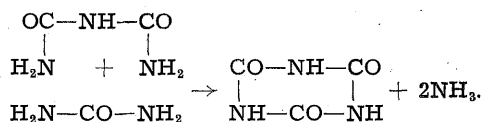
Estry kwasu allofanowego można otrzymać przez działanie kwasu cyjanowego (izocyjanowego) na uretany



Przez działanie amoniaku na te estry powstaje biuret. Można go również otrzymać przez działanie kwasu cyjanowego na mocznik.

Biuret krystalizuje z wody w postaci długich igieł zawierających wodę krystalizacyjną. Bezwodny topi się w temp. 193° .

W reakcji biuretu z mocznikiem powstaje kwas cyjanurowy



Wyjaśnia to powstawanie kwasu cyjanurowego podczas ogrzewania mocznika powyżej temperatury tworzenia się biuretu.

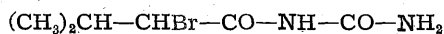
Biuret daje z siarczanem miedziowym w roztworze alkalicznym zabarwienie fioletowoczerwone (reakcja biuretowa, charakterystyczna również dla ciał białkowych).

Ureidy. Podczas podstawiania atomów wodoru grup aminowych mocznika resztami kwasowymi powstają pochodne kwasów, zawierające reszty mocznika. Te acylowe pochodne mocznika nazywają się ureidami.

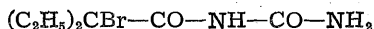
Jednym z najprostszych ureidów jest acetylomocznik (kryształ o temp. topn. 217°), powstający podczas acetylowania mocznika, np. pod działaniem bezwodnika octowego



Pewne ureidy kwasów podstawionych przez chlorowec przy węglu α stosowane są jako środki nasenne, w szczególności ureid kwasu α -bromozowalerianowego, czyli *bromural* (temp. topn. 154°)



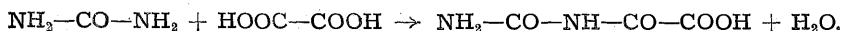
również ureid kwasu α -bromodwuetylooctowego, czyli *adalina* (temp. topn. 116°)



Bardzo duże znaczenie mają ureidy kwasów dwukarboksylowych ze względu na bliskie pokrewieństwo z wieloma substancjami ważnymi pod względem fizjologicznym, należącymi do związków heterocyklicznych. Szczególnie ważny spośród nich jest kwas moczowy oraz alkaloidy: *kofeina* i *teobromina*, które są pochodnymi substancji o składzie $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ zwanej *puryną*. Pochodne puryny i kwas moczowy opisane są w t. II.

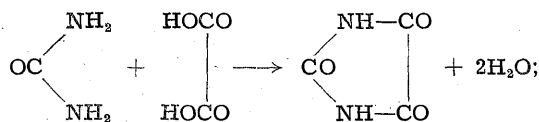
W reakcji jednej cząsteczki mocznika z jedną cząsteczką kwasu dwukarboksylowego mogą powstawać dwa rodzaje ureidów:

1. Ureidy kwaśne, czyli ureidokwasy, w których występuje jedna nie podstawiona grupa karboksylowa, np.

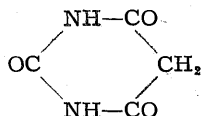


Nazywa się je również *kwasami urowymi*; np. podany wyżej kwas ureidoszczawowy nazywa się *oksalurowym*.

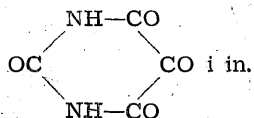
2. Obojętne ureidy pierścieniowe, które powstają szczególnie łatwo wtedy, gdy może powstać pierścień z pięciu lub sześciu atomów, tj. z kwasów z dwoma lub trzema atomami węgla. Takimi ureidami są: kwas parabanowy, czyli oksalilomocznik (temp. topn. 243° , z rozkładem), powstający z kwasu szczawowego



kwas barbiturowy, czyli malonylomocznik (kryształy, które rozkładają się, nie topiąc się)



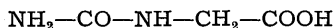
alloksan, czyli mezoksalilomocznik (rozkłada się w temp. około 170°),



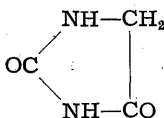
Do klasy ureidów zaliczane są również pochodne mocznika, podstawione resztami hydroksykwasów i aldehydokwasów. Te ureidy mogą również zawierać wolną grupę karboksylową lub układ pierścieniowy o charakterze amidowym, z pierścieniami pięcio- lub sześcioczłonowymi.

Najważniejsze ureidy tego rodzaju są następujące:

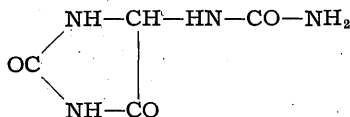
kwasy hydantoinowy



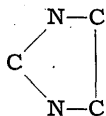
i hydantoina



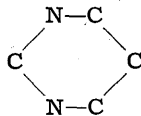
zawierające reszty kwasu glikolowego; *allantoina* — ureid zawierający reszty dwu cząsteczek mocznika i stanowiący pochodną kwasu glioksalowego (temp. topn. 238°)



Jak wynika z powyższego, ureidy cykliczne mogą zawierać następujące pierścienie heterocykliczne (patrz t. II):



imidazolowy, czyli glioksalinowy



pirymidynowy

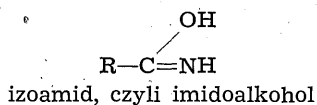
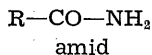
Zwykły sposób otrzymywania ureidów pierścieniowych polega na ogrzewaniu kwasów z mocznikiem, przy czym wydzielają się jedna lub dwie cząsteczki wody. Zamiast kwasów można użyć chlorków kwasowych lub estrów.

Kwas hydantoinowy można otrzymać przez działanie kwasu chlorooctowego na mocznik

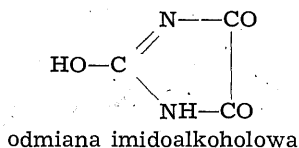
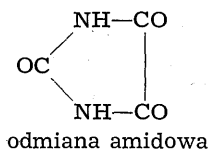


Ureidy pierścieniowe mogą być również otrzymane przez ogrzewanie kwasów urowych, a przez ostrożną hydrolizę ureidów pierścieniowych można otrzymać z powrotem kwasy urowe. Podczas mniej ostrożnej hydrolizy ureidów (w obecności kwasów lub alkaliów) mogą się one rozkładać na kwasy i mocznik; w końcu ostatecznymi produktami hydrolizy mogą być, zamiast mocznika, amoniak i dwutlenek węgla.

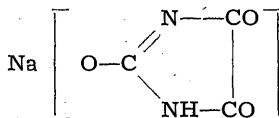
Ureidy pierścieniowe dają z zasadami związki o charakterze soli, dlatego np. pierścieniowy oksalilomocznik nazywa się *kwasem parabanowym*. Powstawanie soli polega na zdolności ureidów do reagowania w odmianach tautomerycznych. Tautomeria ureidów jest analogiczna do tautomerii kwasów cyjanowych albo mocznika i izomocznika i należy do ogólnego typu *tautomerii amidowej*



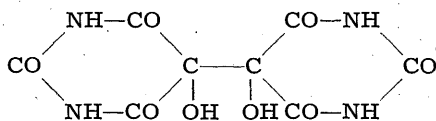
Dla kwasu parabanowego np. możliwe są następujące odmiany tautomeryczne:



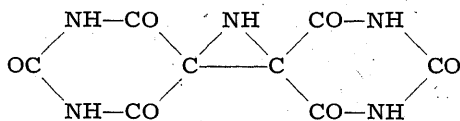
Odmiana imidoalkoholowa zawiera hydroksyl, w którym atom wodoru może być podstawiony przez metal z wytworzeniem związków o charakterze soli



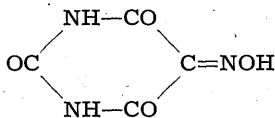
Kwas parabanowy można otrzymać przez utlenienie alloksanu, przy czym odszczepia się dwutlenek węgla. Przez redukcję alloksanu powstaje *alloksantyna*, która jest pinakonem (str. 231, 424) alloksanu



Z alloksantyny pod działaniem amoniaku powstaje *mureksyd*, wspaniały barwnik purpurowy, który jest solą amonową *kwasu purpurowego*

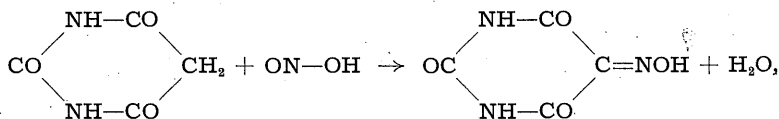


Przez działanie na alloksan hydroksyloaminy powstaje oksym



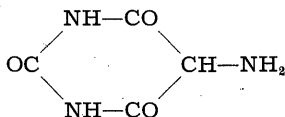
zwany *kwasem wiolurowym*. Kwas ten ciekawy jest z tego względu, że będąc sam bezbarwny daje z alkalią szereg izomerycznych soli, zabarwionych intensywnie na rozmaite kolory (od żółtego do fioletowego). Zjawisko to, nazwane przez Hantzscha *chromoizomerią*, nie zostało dotychczas wyjaśnione ostatecznie.

Kwas wioluwowy można również otrzymać przez działanie kwasu azotawego na kwas barbiturowy

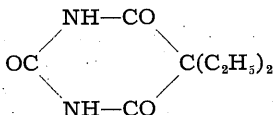


dlatego nazywany jest również kwasem izonitrozobarbiturowym.

Kwas wioluwowy daje przez redukcję kwas aminobarbiturowy, zwany *uramilem*

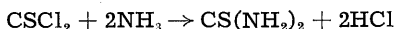


Ureid pierścieniowy kwasu dwuetylomalonowego, kwas dwuetylobarbiturowy, czyli *weronal*

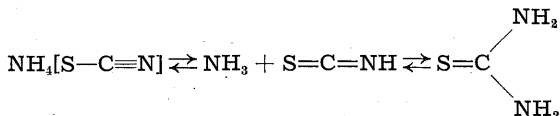


jest jednym z najczęściej stosowanych środków nasennych. Tworzy on bezbarwne kryształy o temp. topn. 191°C , dość trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie. Z tego względu często stosuje się również łatwo rozpuszczalną sól sodową kwasu dwuetylobarbiturowego $\text{NaC}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$, zwaną *medinalem*.

Tiomocznik $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Tiomocznik można otrzymać przez działanie tiosfengu na amoniak



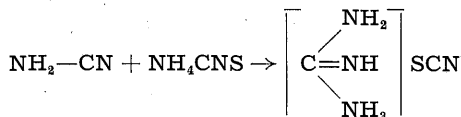
albo, analogicznie do syntezy mocznika (str. 750), przez ogrzewanie rodanku amonowego



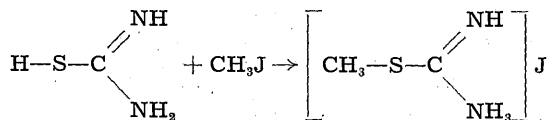
Tiomocznik ma postać kryształów o temp. topn. 172° , łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudno w alkoholu. Podczas działania tlenku rtęci na tiomocznik odszczepia się siarkowodor i powstaje cyjanamid



Odszczepienie siarkowodoru zachodzi częściowo również na skutek ogrzewania tiomocznika, podczas jego syntezy z rodanku amonowego. Jednak w tym przypadku powstały cyjanamid łączy się z rodankiem amonowym tworząc rodanowodorek guanidyny



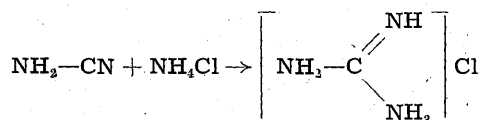
O ile mocznik w większości reakcji reaguje w postaci amidowej (a nie w postaci izomocznika), o tyle większa część reakcji tiomocznika odpowiada postaci imidoalkoholowej izotiomocznika. Na przykład podczas działania jodku metylu na tiomocznik powstaje związek zawierający metyl związany z siarką



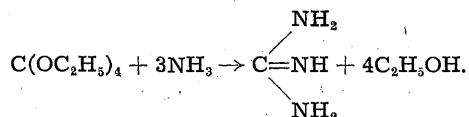
(por. stosunek kwasu cyjanowego i rodanowodorowego).

Guanidyna $\text{HN}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ może być otrzymana następującymi sposobami:

1) przez ogrzewanie cyjanamidu z chlorkiem amonowym, przy czym do cyjanamidu przyłącza się cząsteczka amoniaku

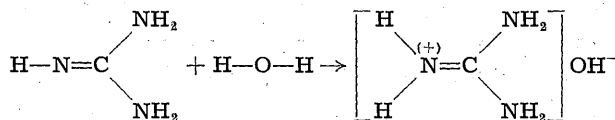


2) przez działanie amoniaku na ester ortowęglowy

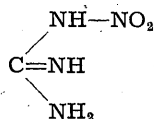


3) przez ogrzewanie rodanku amonowego do temp. 180—205°, przy czym powstaje rodanowodorek guanidyny (patrz str. 757).

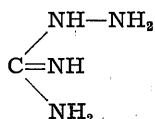
Guanidyna stanowi masę krystaliczną rozpuszczającą się na powietrzu, przyciągającą dwutlenek węgla z powietrza. W odróżnieniu od mocznika (obojętnego) guanidyna jest mocną zasadą jednokwasową



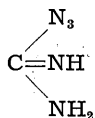
Spośród soli guanidyny trudno rozpuszczalny w wodzie jest azotan $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HNO}_3$. Przez rozpuszczenie azotanu guanidyny w stężonym kwasie azotowym w niskiej temperaturze powstaje *nitroguanidyna*



która przez redukcję daje *aminoguanidynę*



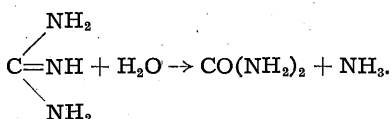
Sole aminoguanidyny dają z kwasem azotawym *guaniloazyd* (azydoformamidyna)



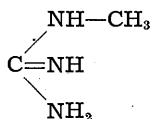
i pochodne tetrazolu.

Aminoguanidyna gotowana z wodą w obecności kwasów lub alkaliów rozkłada się na CO_2 , NH_3 i hydrazynę NH_2-NH_2 .

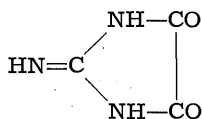
Guanidyna ogrzewana z wodą barytową (lub innymi roztworami alkalicznymi) przechodzi w mocznik



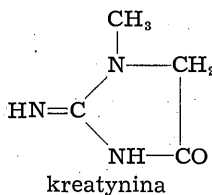
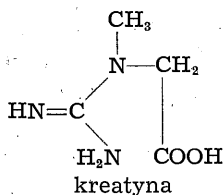
Otrzymano szereg alkilowych pochodnych guanidyny, np. *metryloguanidynę*



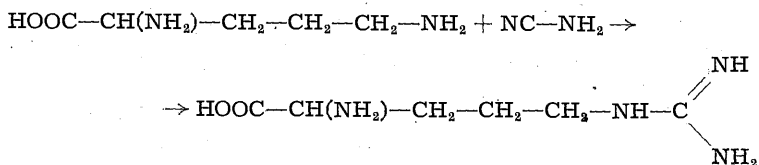
oraz szereg pochodnych acylowych, podobnych do ureidów zarówno niepięścieniowych, jak i pięścieniowych, np.



Stałym składnikiem soku mięśniowego zwierząt kręgowych są N-metylowane pochodne guanidyny i kwasu glikolowego

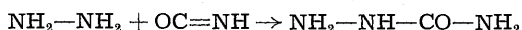


Ważną pochodną guanidyny jest *arginina* (str. 688). Można ją wytworzyć syntetycznie przez działanie cyjanamidu na ornitynę

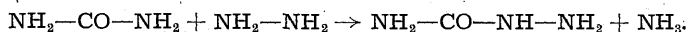


Pochodne kwasu węglowego i hydrazyny

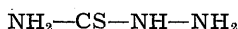
Spośród pochodnych kwasu węglowego i hydrazyny najważniejszy jest *semikarbazyd* $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$. Związek ten można syntetyzować przez działanie siarczanu hydrazyny na cyjanian potasowy; powstaje siarczan potasowy i wydzielą się hydrazyna i kwas cyjanowy, które łącząc się dają semikarbazyd



Poza tym semikarbazyd można otrzymać przez ogrzewanie hydrazyny z mocznikiem

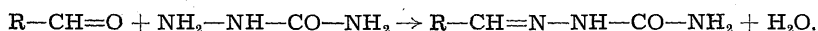


Tiomocznik daje w sposób analogiczny *tiosemikarbazyd*



Semikarbazyd stanowi kryształy o temp. topn. 96° , rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Daje sole trwałe z jednym równoważnikiem kwasu, np. $\text{CH}_3\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$.

Semikarbazyd jest jednym ze zwykłych odczynników na grupę karbonylową, gdyż z aldehydami i ketonami daje semikarbazony (str. 233), np.



Żywice karbamidowe i masy plastyczne

Mocznik, tiomocznik i melamina stały się w ostatnich czasach produktami przemysłu chemicznego wyrabianymi w wielkiej ilości. Duże ilości tych substancji stosuje się do wytwarzania, przez kondensację z aldehydem mrówkowym, pięknych mas plastycznych, dających się dobrze obrabiać.

Podczas ostrożnego kondensowania mocznika z aldehydem mrówkowym w obecności alkaliów, w zależności od stosunku użytych składników powstają początkowo dwa produkty krystaliczne:

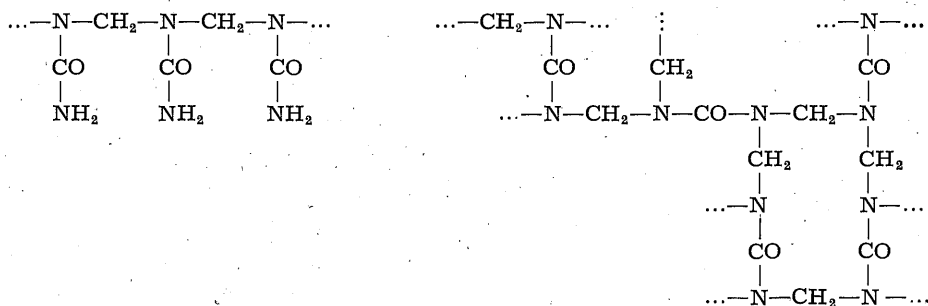
1) jednohydroksymetylomocznik $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (jednometylolomocznik), o temp. topn. 110° ;

2) dwuhydroksymetylomocznik $\text{HOCH}_2\text{—NH—CO—NH—CH}_2\text{OH}$ (dwu-metylolomocznik), o temp. topn. 125° .

Te pochodne hydroksymetylowe podczas dalszego ogrzewania odszczepiają elementy wody i przechodzą w nienasycone metyleno- i dwumetylenomoczniki, co zachodzi szczególnie łatwo w środowisku kwaśnym:



Te właśnie związki ulegają polimeryzacji dając polimery liniowe i trójwymiarowe struktury wielkocząsteczkowe:



Związki wielkocząsteczkowe można również otrzymywać zastępując całkowicie lub częściowo mocznik tiomocznikiem, a zamiast aldehydu mrówkowego można wziąć sześciometylenocząteroaminę (urotropinę).

Podczas kondensacji początkowo powstają żywice łatwo topliwe, rozpuszczalne, które podczas dalszego ogrzewania zestalają się, z wytworzeniem żywic stałych, błyszczących, nierozpuszczalnych i nietopliwych. Można z nich wyrabiać rozmaite przedmioty codziennego użytku oraz artykuły techniczne.

Podczas ogrzewania melaminy (1 mol) z aldehydem mrówkowym (3 mole) powstają analogicznie zbudowane produkty, w których występuje prawdopodobnie układ pierścieniowy melaminy.

SKOROWIDZ

- Abderhalden* 698, 721
 acetal akroleiny 402
 — aldehydu dwubromooctowego 407
 acetale 228, 235, 284, 326, 397, 424, 486
 acetal tlenku węgla 407
 acetamid 284, 454
 acetamidyna, chlorowodorek 287
 acetoina 420
 acetoliza 631
 aceton 185, 186, 230, **245**, 341, 353, 358,
 365, 396, 403, 411, 413, 418, 446,
 448, 540, 560, 573, 646
 acetonitryl 291, 454
 acetyloaceton **450**
 acetyl 277
 acetylen 167, 169, 186, 205, 227, 244,
 245, 342, 343, 344, **349**, 350, 358,
 379, 380, 393, 394, 396, 397, 402,
 412, 416, 417, 418, 419, 420, 421,
 425, 433, 454, 478
 acetylenki 346
 acetyliden 349
 acetyloaceton **448**, 531
 acetyloacetoniany 449
 acetylobromogalaktoza **602**
 acetylobromoglikoza 569, 601, **602**
 acetylceluloza 635
 acetylochloorogalaktoza 609
 acetylochlooroglikoza 569
 acetylocholina 667
 acetylohalogenozy 569, 601
 N-acetyloglikozoamina 639, **643**
 acetylomocznik 753
 acetylowanie 278
Ackerman 521
 acyle 276
 acylowanie 278
 adalina 754
 adypinowy bezwodnik 505
 aglikon 570
 aglikony 593
Agrykola 10
 akroleina 398, **401**, 408, 493
 akroleinoamoniak 401
 akroza 561
 akrylonitryl 373, 381, 382, 412, 687
 alanina 679, **685**, **686**, 705, 709, 714, 723
 albuminy 706, 707, 714, **718**
 alchemia 8
 aldehyd aminooctowy 668
 — benzoesowy 612
 — bursztynowy **444**
 — czterohydrodwmetylobenzoesowy
 402
 — dwubromopropionowy 401, 561
 — enantowy 229
 — glicerynowy 436, 547, 559, 572, **573**,
 645, 703
 — glikolowy 428, 559, 561, **572**
 — hydroksykapronowy 552
 — hydroksymasłowy 552, **573**
 aldehyd krotonowy 210, 240, 244, 362,
 379, 401, **402**, 573
 — kwasu mezoksalowego 436
 — lewulinowy **646**
 — mrówkowy 169, 193, 229, **241**, 243,
 251, 358, 380, 403, 419, 433, 443,
 556, 560, 573, 660
 aldehydoamoniaki 232
 aldehyd octowy 204, 207, 227, 229, 240,
 244, 345, 362, 379, 380, 396, 403,
 417, 425, 433, 442, 573, 685
 aldehydoimina 233
 aldehydoketony **645**
 aldehydokwasy 497, **525**, **526**
 aldehyd palmitynowy 229
 — pelargonowy 414
 — pirogronowy **645**
 — propargilowy **402**

- aldehyd sorbinowy 240, 401
— tartronowy 436
— trójklorooctowy 487
aldehydy 183, 191, 193, 200, 201, **224**,
226, 227, 228, 230, 251, 268, 269,
283, 348, 362, 396, 455, 478, 482,
486, 498, 499, 514, 531, 560, 570, 682
aldehydy nienasycone **401**, 486
—, własności fizyczne 229
Alder 355, 471
aldimina 233
aldoazyny 234
aldoksymy 233, 251
aldol 239, 244, 380, 560
aldolaza 207
aldozy 507, 508, 544
alelotropia 537
alkadieny **351**
alkadiiny **362**
alkaliceluloza 634
alkany **153**
alkeniny **362**
alkeny **328**, 747
alkile 154
alkiloalkoksylany 312
alkilobenzen 365
alkilochlorowcoarsyny 307
alkiloglikozydy 547
alkilosilanole 311
alkilosilany 310
alkilotrójetoksylany 312
alkilowanie katalityczne 369
alkiny **342**
alkohol acetylopropylowy 552, 561, **573**
— allilowy 396, **398**, 401, 408, 412,
419, 435, 437
— aminoetylowy 660
— amylowy 195, 220, 356, 476, 620
alkoholany 195
alkoholat chloralu 488
alkohol benzylowy 693
— butylowy 195, 379, 476, 620
— cerylowy 212, 183
— cetylowy 195, 212
— β -chloroetylowy **432**
— dwuacetonowy 239, 404, 560, **573**
— dwubromopropylowy 399, 412
alkohole 62, 176, 179, 220, 250, 254, 257,
279, 283, 325, 329, 348, 482
alkohole drugorzędowe 225, 230, 337
— dwuwodorotlenowe 338, **423**
— — nienasycone **433**
alkohol etylowy 181, 185, 186, 195, **203**,
244, 379, 476, 487, 526
alkohole fuzlowe 207, **211**
— jednowodorotlenowe 220
— — nasycone **191**
— nienasycone 345, 396
— pierwszorzędowe 225, 230, 269
— polietylenowe 429
— poliglicerynowe 437
— poliwinylowe 418
— trójwodorotlenowe **434**
— trzeciorzędowe 337
— wielowodorotlenowe 220, **442**, 559,
564
— winyloacetylenowe 363
—, własności fizyczne 195, 196, 197
alkohol izoamylowy 211
— izobutylowy 194, **210**
— izopropenilowy 245
— izopropylowy 245, 337, 341, 365, 434
— metylowy 169, 181, 195, **202**, 241,
242, 301, 476, 637
alkohol mirycylowy 212, 283
alkoholoketony 445
alkoholooksydaza 271
alkohol poliwinylowy 398
— propargilowy 348, 399, 419, 433
— propylowy 194, 195, 399, 476
— trójkloroetylowy 490
— β -winyloetylowy 428
— winylowy 396, 417
allantoina 755
allen 352, **353**, 389
allil 351
allilen 344
allilowy olejek gorczyczny 735, 612
alloksan 754
alloksantyna 756
alloza 548
altroza 548
amelid 740
amelina 740
amidek sodowy 727
amid γ -hydroksykwasu 504
amid kwasu szczawiowego 463, 726
amidoiminy 286

- amidy 254, 257, 269, 277, 279, 282, **284**,
287, 289
— aminokwasów 680
— kwasów aldonowych 563
amidy kwasów sulfonowych 302
— kwasu mrówkowego 292
amidyny 277, 285, **286**
amidy, własności fizyczne 284
amigdalina 611, **612**, 729
aminoaceton 669
aminoaldehydy 668
aminoalkohole **665**, 680
aminocukry **591**
aminodezoksymonozy **591**
aminogalaktoza 644
aminoguanidyna 759
aminoketony **668**
aminokwasy 410, 497, 692, **673**, **686**, 697
aminonitryle 673
aminopeptydaza 696
aminy 180, 191, **252**, 279, 417, 480, 681,
733, 752
— alifatyczne 480
— aromatyczne 733
— drugorzędowe 257, 325
— pierwszorzędowe 250, 257, 285, 290,
325, 736
— trzeciorzędowe 257, 317
— winylowe 417
— , własności fizyczne 255
amylazy 618, 620, 622, 626
amylen 333, **342**
amylopektyna 619, 620, **622**, 628, 629
amyloza 619, **620**, 621, 627, 629
anamery 551
Angeli 672
anhydrocukry **587**
anhydroglikoza 588
anhydromannoza 588
anilina 506, 575, 733
anizotropia 661
ansolwokwasy 202
antracyt 23
antypody optyczne 72
— — , rozdzielanie **516**
antyutleniacze 336
apiina 597
apioza 576, 597
arabany 616, 639
arabinoza 442, 548, **574**, 597, 637, 639,
640, 641, 642
arabit 442, 575
arbutyna 611
Arbuzow 235, 407
arginaza 688
arginina 688, 709, 710, 714, 717, 719,
723, 760
Armstrong 601
Arndt 529
aromatyzacja 370
arrenal 308
arsyny 304, **307**
arylouretany 734
Arystoteles 8
asparagina **687**, 717
asymetryczny atom 71
azotan celulozy 634
— etylowy **221**
— metylortęciowy 321
azotany alkilów 220
azotek magnezu 728
azotniak 731
azotyn amyłowy **220**, 445
— etylowy **220**
— metylowy **220**
— izoamyłowy **220**
azotyny amin 257
azydki 254, 277, **288**, 733, 749
— aminokwasów 695
azyny 234

Bach 147
Bacon 9
Baczyński 483
Baeyer 543, 551
Barbier 192, 316
Bayer 385, 474
Becher 12, 13
benzen 82, 169, 347, 421
benzochinon 472
benzoilaoeton 449
benzoiloglikokol 234
benzyloceluloza 634
benzyna 170, 364
— syntetyczna **173**

Bergius 167
Bergmann 693
Berkenheim 96

Berthelot 17, 157, 168, 281, 349, 421,
434, 440, 543
Berzelius 16, 37, 271, 515
betaina 258, 681, **684**, 727
bezwodnik adypinowy 505
— ϵ -aminokapronowy 725
— bromofumarowy 470
— bursztynowy 464
— cytrakonowy 472, 524
— czterohydroftalowy 355
— glutarowy 465
bezwodniki aminokwasów 695
— kwasów 220, 277, **279**, 284, 490
bezwodnik itakonowy 472, 524
— maleinowy **471**
— malonowy 355
— octowy **280**, 289, 406, 443, 753
białka **705**, **721**
— globularne 718
— proste **718**
— włókniste 718
— złożone 718, **719**
biegunowość wiązania 123
Biewad 250
biozy **595**
biuret **753**
bizmutyny 304
Bodroux 228, 326
Boeseken 551
Boyle 11
Bouveault 191
Braun 521
Braunsztejn 682
Bresler 721
bromek acetylu **279**
— allilu 393
— cyjanurowy 739
— etylenu **184**, 331, 450, 464
— etylomagnezowy 362
— etylu 178, **181**
— kwasu dwubromomalonowego 407
— trójmetylenu 452
— winylu 390, 391, **393**
bromki alkilów 178
bromoacetylen 395
bromoaminy 258
bromocyjan 730
bromural 754
brucyna 509
Brühl 480

Buchner 206, 501
budowa chemiczna cząsteczek 55
buna 381
Bunsen 308
bursztynian etylowy 505
butadien **363**, 375, 379, 381, 417, 418,
433, 471
butadien-1,2 352
butadien-1,3 352, **353**, 425
butan 162, 356, 366, 476, 477
butanodiol-1,2 427
butanodiol-1,3 425, 427
butanodiol-1,4 380, 418, 419, 425, 433
butanodiol-2,3 425, 427
butanol 196, **210**, 419
butanolid 503, 504
buten 329, 332, 369, 477
butenodiol-1,4 419, 433
buten-2-ol-1 379
Butlerow 47, 122, 293, 339, 378, 542
butylen 329, 339, 389, **341**, 356
butylenoglikol-1,3 380
butylokauczuk 382
butynodiol-1,4 419, 425, 433
butyn-2-diol-1,4 348, 380
butyn-3-ol-2 419
butyramid 284
butyrolaktam 417
butyrolakton 464, 503, 504
butyronitryl 291
Byk 521
Cadet 308
Carothers 505
celobioza 597, **608**, 632
celopentaoza 632
celotetraoza 632
celotrioza 632
celuloza 205, 577, 587, 594, 608, 615,
616 **629**
— merceryzowana 633
— zregenerowana 634
Cerewittinow 201, 325
cerezyna 171
cetan 172
Chevreul 440
chinina 502
chitaza 639
chitoza 588
chitozoamina 591

- chityna 616, 639
chloral 487
chlorek acetylu 279, 514
— allilu 390, 393, 435
— cyjanurowy 730, 739
— etylenu 184, 432
— etylidenu 184
— etylu 178, 181
— formylu 279
— izopropenylu 390
— kakodylu 308, 309
— kwasu chlorooctowego 422
— — β -chloropropionowego 491
— — karbaminowego 743, 748
— — malonowego 463
— — szczawiowego 463
— chlorek malonylu 463
— metylenu 181, 184
— metylu 178, 181
— oksalilu 463
— propenylu 390
— winylidenu 394
— winylu 390, 392
chlorki alkilów 178, 295
— aminokwasów 680
— α -chlorowcokwasów 692
— kwasów 220, 447
— — N-alkilokarbaminowych 749
— — dwualkilofosfonowych 314
— sulfoniowe 301
chloroaceton 573, 669
chloroacetylen 395
chloroamidy 277, 285
chloroaminy 304
2-chlorobutadien-1,3 362, 382
chlorocyjan 730
chlorocyjanooksym 744
chloroeten 390
chlorofil 400
chloroform 181, 185, 245, 269, 283, 290, 670
chlorohydryna glikolu etylenowego 432
— gliceryny 399, 435, 436
chloropikryna 251, 252
chloropren 357, 362, 382, 390
 δ -chlorowaleronitryl 419
chlorowcoalkany 174, 285, 289, 290, 306, 317, 326, 330, 392
chlorowcoaldehydy 238, 486
chlorowcoalkohole 485
chlorowcoaminy 258
chlorowcoetery 485
chlorowcohodryny 336, 425
— alkoholi wielowodorotlenowych 487
— glikoli 426, 430, 660
chlorowcoketony 238, 486
chlorowcokwasy 490, 491, 492, 493, 497
— nasycione 409
chlorowcopochodne węglowodorów etylenowych 343
chlorowcowanie węglowodorów nasyconych 164
chlorowcowodory 362
 β -chlorowinyldwuchloroarsyna 395
chlorowodorek trójmetryloaminy 181
cholesteryny 441
cholina 667, 668, 669
chondrozoamina 591, 644
chondrozyna 644
chromoizomeria 756
chromoproteidy 720
ciepło spalania 86
ciężary właściwe 478
Claisen 235, 529, 646
Cotton 521
Couper 51
cukier mlekowy 608
— owocowy 580
— słodowy 607
— trzcinowy 554, 577, 578, 580, 604, 609
cukry 541, 640
— proste 514, 542
— złożone 542, 593
cukrzany 568, 606
Curtius 670, 672, 749
cyamelid 733, 740
cyjan 726
cyjanamid 731, 757, 760
cyjanamidek sodowy 728
— wapniowy 731
cyjanek allilu 409
— amonowy 727
— cyjanurowy 741
— etylenu 450, 464
— winylu 373
cyjanohydryna etylenu 412
cyjanohydryny 232, 673

- cyjanowodór 291, 293, 612, 726, **727**
cyklodekapentaen 421
cykloheksan 356
cykloheksanol 356
cyklooktan 421
cyklooktatetraen 420
cykloparafiny 370
cynchonina 517
cynkoalkile 319
cynkodwualkile 320
cysteina 691, 714
cystyna 690, 709, 710, 714, 723
cytral 403
cytronelal 399, 402, 403
cytronelol 399, 402
Czelincew 317
Cziczibabin 120, 228, 326, 366
czteroacetyloglikoza 601
czteroazotan pentaerytrytu 442
czterobromoetylen 349
czterobromopropan 353
czterochlorek acetylenu 186, 394
— węgla 186, 187, 395, 746
czterochloroetan 186, 394, 422
czterochlorometan 186
czterochloroetylen 187, 395
czteroetylek ołowiu 172, 181
czteroetylocyna 321
czteroetylooków 323, 324, 367
czterofluoroboran dwumetyloetylookso-
niowy 215
czterofluoroetylen 395
czterohydrofuran 418, 421
czterometylenodwuamina 453, 454
czterometylocyna 321
czterometylofruktoza 605, 636
czterometylogalaktoza 643
czterometyloglikopiranoza 620, 623, 631
czterometyloglikopiranozy 622, 626
czterometyloglikoza 599, 621, 624
czterometylometan 162, 477
czterometylometyloglikozyd 569, 605
czterometylooków 323, 366
czterometylosilan 310
czteronitrometan 451
czteroocetan glikozenu 589, 590
— ołowiu 339
czwartorzędowe zasady amoniowe **259**
Czugajew 201, 325, 330
Danilewski 713, 721
Davy 349, 742
Debye 655
dehydrocyklizacja 370
dekarboksylacja kwasów 262
dekattetraen-2,4,6,8 362
dekstroza 577
dekstryny 618, 619, 622, 626
depolimeryzacja 239
desmotropia 293
2-dezoksyglikoza 590
diastaza 606
diastereoizomery 512
Diels 355, 471
dimer 371
dioksan 430, **432**
disacharydy 595, 596
disakryl 401
dodekapentaenal 362
Domagk 259
dulcyt 442, 579, 580
Dumas 40
Dupp 531
dwuacetamid 284
dwuacetonamina 404
dwuacetonoglikofuranozy 571
dwuacetyl **446**
dwuacetylen **363**
dwualdehydy **443**
dwualkilodwuetoksylany 312
dwuallil 352, **359**, 363, 444
dwuamid kwasu adypinowego 465
dwuamidy kwasów dwukarboksylowych
452
1,2-dwuaminoetan 451
dwuaminokwasy jednokarboksylowe **688**
dwuaminy **451**
dwuazoetan 670
dwuazoketony 671
dwuazometan 750, 670
dwuazotan glikolu 431, 438
dwuazouracyl 606
dwubromoacetylen 349
2,3-dwubromopropen-1 399
dwubromopropylen 353
dwubromotyrozyna 710
dwuchlorek dwuetylocynowy 322
dwuchloroaceton 524

- 1,4-dwuchlorobutan 419
dwuchloroetan 184, 365, 393, 506
dwuchloroetylen 394
dwuchlorowcoalkany 182, 461
dwuchlorowcokwasy nasycone 409
dwu-(β -chlorowinylo)-chloroarsyna 395
dwucyjan 726
dwucyjanodwuamid 731
dwuetanoloamina 667
dwuetylocyna 322
dwuetyloketen 406
dwuetyloketon 230
dwufluorodwuchlorometan 187
dwufosforan fruktozy 581
dwufosgen 744
dwugliceryd kwasu erukowego 439
dwhydroksyaceton 436, 559, 561, 572,
574, 645
dwhydroksykwas 411
dwhydroksymetylomocznik 761
dwiizobutylen 340
dwiizopropylidenoglikofuranoza 571
dwiizopropylidenomannopiranozyd 572
dwujodotyrozyna 710
dwukakodyl 308
dwuketohydroksyhydrinden 683
dwuketony 445
dwuketopiperazyny 683, 697, 698
dwumerkaptopropanol 396
dwumetyloamina 255, 258
N-dwumetyloaminocyjanofosfinian
etylu 307
dwumetyloarsyna 307
dwumetylobutadien 352, 358, 379, 402
dwumetylobutan 162, 369
2,3-dwumetylobutanodiol-2,3 427
dwumetylocynk 317, 320, 497
1,1-dwumetyloetanol-1 210
dwumetyloformal 242
dwumetylofosfina 307
dwumetyloglikozy 623
dwumetyloglioksym 446, 447
dwumetyloketen 406
4,4-dwumetylopenten-1 368
2,2-dwumetylopropanol-1 197
dwumetylortęć 321, 367
dwumetylosilan 310
1,2-dwunitroetan 450
dwunitryle 452, 455
dwunitryl kwasu adypinowego 465
dwoetan kwasu kojowego 590
dwuoksym aldehydu bursztynowego 444
— dwuacetylu 446
dwuoksymy 452
dwuozonek dwuallilu 444
dwupenten 356, 357, 359
dwupropargil 363
dwusiarczek etylowy 297
— węgla 168, 186, 745, 746
dwusiarczki 295, 296, 297
dwusulfony 300
dwutlenek węgla 169
dwiwinył 210, 352, 353, 356, 365, 369,
373, 378, 379, 380, 381, 382, 428
dwiwinyloacetylen 348, 364, 420
dwiwinyloacetyleny 363, 405
dynamit 438
dyspersja cząsteczkowa 481
dysproporcjonowanie 376
Edestyna 707, 714, 719
ebonit 359, 360
efekt indukcyjny 125
— sprzężenia 127, 354
— — dynamiczny 128, 354
— — statyczny 127, 354
egzaltacja 481
Eisenlohr 480
Eistert 529
elastyna 719
elektronografia 90
elektrony π 116
elektrony σ 115
elementarna analiza ilościowa 29
— — jakościowa 27
emetyk 514
emodyny 611
Empedokles 8
emulsyna 608, 612
enantol 525
energia aktywacji 141
enolaza 209
enolizacja 232
enzymy 204
epichlorohydryna 438
epimery 567
epimeryzacja 567
1,2-epoksypropanol-1 437

- erytroza 548
erytryt 442
esencja octowa 271
ester acetyloaminomalony 687
— acetylooctowy 446, 448, 528, 531, 573, 674
— —, budowa 536
— —, reakcje 532
— aminomalony 674
— amyłowy kwasu masłowego 283
— benzyłowy kwasu chloromrówkowego 693
— ceryłowy kwasu cerotynowego 283
— chlorobursztynowy 466
— β -chlorokrotonowy 533
— cyjanooctowy 674, 675
— dwuacetylobursztynowy 450
— dwuchloroetyłowy 506
— dwuchloromasłowy 413
— dwuetyłowy kwasu malonowego 463
— — — szczawiowego 463
— dwumetyłowy kwasu szczawiowego 463
— dwusodomalony 457
— etylowy kwasu cyjanooctowego 464
— — — dwuazooctowego 671
— — — masłowego 283
— fosforowy aldehydu glicerynowego 208
— Hardena i Younga 582
— izoamyłowy kwasu izowalerianowego 283
— — — kaprynowego 283
— Kori 581
— kwasu akrylowego 676
— — chloromrówkowego 535
— — chlorooctowego 463, 539, 671
— — cyjanooctowego 463, 676
— — cyjanurowego 733, 740
— — dwujodooctowego 671
— — etanoczyterokarboksylowego 460
— — etanotrójkarboksylowego 460
— — formylooctowego 526
— — fumarowego 671
— — glikolowego 671
— — glioksalowego 671
— — karbaminowego 744
— — ortokrémowego 235
— — ortomrówkowego 235, 283
— — ortowęglowego 326, 745, 758
— — sodoacetylooctowego 539, 561
— — trójmezynowego 526
— malonowy 456, 531, 540, 646, 674
— metylowy kwasu acetylohydroksy-
octowego 498
— — — glikolowego 498
— — — metoksyoctowego 498
— mirycylowy kwasu palmitynowego 283
— oktyłowy kwasu kaprynowego 283
— sodoacetylooctowy 533, 534
— sodocyjanooctowy 464
— sodomalony 457
— szczawiowy 528, 540
— winylooctowy 398
esteraza 282
estry 180, 195, 277, 279, 284
— aminokwasów 697
— chlorowcokwasów 498
— dwualkilomalonowe 459
— dwupeptydów 697
estryfikacja 195, 219
— wtórna 282
estry fosforowe monosacharydów 581
— kwasów dwukarboksylowych 426, 497
— — karbaminowych 722
— — karboksylowych 281, 288
— — ksantogenowych 330
— — nieorganicznych 219
— — sulfinowych 303
— — sulfonowych 302
— — tłuszczowych 269
— — trójzasadowych 223
— kwasu akrylowego 412, 421
— — asparaginowego 704
— — azotawego 165, 220, 246
— — azotowego 220
— — chloromrówkowego 743, 749
— — cyjanowego 732, 733
— — fosforawego 223
— — fosforowego 223
— — hydroksykrotonowego 533

- estry kwasu izocyjanowego 254, 291,
733, 747
— — izotiocyjanowego 291, 736
— — jabłkowego 704
— — ksantogenowego 747
— — mrówkowego 270, 744
— — rodanowodorowego 735
— — siarkowego 221, 289, 297
— — szczawiowego 425
— — węglowego 743, 745, 749
— nienasycone 396
— ortokwasów 434
— winylowe 417
etan 158, 159, 162, 169, 349, 350, 369,
387, 476
etanal 244
etanol 365
etanoloamina 431, 660
etanoloaminy 667
eten 329, 332
eter dwuetylenowy 430, 432
— dwuwinyłowy 398
— etylowy 215, 379
— naftowy 170, 342
etry 62, 200, 212, 220, 326, 480
— mieszane 213
— nienasycone 396
— winylowe 228, 397, 407
— — fenoli 417
etoksyl 277
etyl 366, 367
etylen 167, 169, 181, 206, 332, 340, 349,
366, 369, 432, 433, 493
etylenodwuamina 451, 452, 453
etyloamina 255
etylceluloza 634
etylocyklopentan 370
etylodwuchloroarsyna 308
etylokarbylamina 291
etylolit 319
etylotrójchlorosilan 311

Faworski 228, 346, 348, 358, 398, 417, 418
fenyloalanina 708, 709, 710, 714, 723
fenylodwuazan 674
fenylohydrazony 234, 565
fenylohydrazyna 564
fenylometylopirazonon 533
fermentacja alkoholowa 203, 206, 572
fermentacja amoniakalna 751
— masłowa 273
— mlekowa 501
fermenty 204
ferrocen 109
ferrytyna 706, 720
fibroina jedwabiu 714, 719
fibrynogen 714
Fichter 267
Fischer E. 510, 542, 553, 579, 680, 685,
691, 712
Fischer F. 173, 194
fitol 400
fitosteryny 441
Fittig 543
flogiston 12
floroglucyna 575
fluorek formylu 279
fluorki alkilów 178
formaldehyd 243
formalina 241, 258
formamid 284
formyloaceton 646
foron 240, 403
fosfiny 304, 306, 307
fosfogliceromytaza 209
fosforan dwuhydroksyacetonu 582
— etylowy 223
— fruktozy 582
— glikozy 581, 582, 603
fosforoliza 581
fosforoproteidy 720
fosforylaza 581, 603, 628
fosforyn etylowy 223
— trójmetyłowy 223
fosgen 186, 693, 733, 742, 748, 752
Frankland 46, 316, 531
freony 187
Freundenberg 613
Friedel 215, 309, 434
fruktofuranaza 555
fruktopiranoza 555
fruktoza 544, 546, 560, 561, 566, 567,
580, 603, 609, 610, 636
ftalimid 676
ftalimidek potasowy 452
fukoza 576, 641
funkcja falowa ψ 137
furanozy 551, 554

- furanozydy 570
furfurol 568, 575
- Galaktany 616, 639
galaktoza 442, 548, 579, 580, 609, 610,
637, 639, 640, 642
galalit 724
Gambley 751
garbniki 611
Gatterman 279
Gay-Lussac 726, 737
gazy krakingowe 364
gencjanoza 609, 610
gencjbioza 597, 608, 610, 612
geraniol 400, 403
Gerhardt 43, 44
Geuther 531
gliadyna 707, 714, 719
gliceroza 561, 573
gliceryna 207, 210, 399, 401, 419, 434,
438, 506, 508, 559, 561, 574, 668
gliceryniany 436
glicyloalanyloalanina 693
glicyloglicyna 696
glicyd 437, 438, 541
glicyna 684
glikale 589, 590
glikogen 577, 581, 615, 616, 625, 628, 629
glikokol 709, 711, 714, 723
glikol 455, 498, 506, 608, 684
glikolany 426
glikol butylenowy 356, 425
— dwuetylenowy 431
— dwupierwszorzędowe 455
— dwutrzeciorzędowe 426
glikole 388, 423, 428, 496
glikol etylenowy 424, 426, 427, 430,
500, 505, 526, 559
glikolid 500, 509
glikol propylenowy 424
— trójetylenowy 431
— trójmetrylenowy 424, 427
glikopiranoza 555
glikoproteidy 720
glikoza 203, 205, 210, 442, 524, 543, 544,
545, 546, 548, 549, 550, 559, 562,
566, 567, 577, 580, 581, 586, 587, 588,
607, 607, 608, 609, 610, 612, 618,
637, 640
glikozan 587
glikozydazy 570
glikozydy 550, 570, 611
N-glikozydy 592
glioksal 428, 443, 455, 514
glioksym 444
globulina 706
globuliny 718
glutamina 687
glutation 696
gluteliny 719
gluten 719
Gmelin 17
Gomberg 366
Gorin 379
Griess 669
Grignard 192, 232, 316, 391, 397
grupa aldehydowa 224
— alkoksyłowa 277
— hydroksyłowa 260, 480
— karbonyłowa 63, 224, 480
— metylenowa 153
— nadtlenkowa 481
— nitrowa 62, 246
— nitrozowa 246
— prostetyczna 718
— sulfinyłowa 481
— sulfohydryłowa 295
— sulfonyłowa 481
— sulfonowa 62
— tiokarbonyłowa 326
— tiolowa 481
grupy funkcyjne 63
guanidyna 731, 758
guanyloazyd 759
guloza 548
guma 359, 378, 507
guma arabska 574, 642
gumy roślinne 574, 584, 616, 641
gutaperka 360, 361
gutta 361
- Halogenki alkiłomagnezowe 317, 325
— alkiłów 158, 174, 190, 220, 223,
247, 253, 297, 305, 343, 482, 681
— α -bromokwasów 405
— kwasów 268, 277, 278, 284, 490,
533
— metylortęciowe 321

- Hantzsch* 249, 739, 756
Harries 356, 359
Haworth 543, 552, 554, 613, 622
 heksadekaheptaenal 362
 heksadienal 362
 heksadien-1,5-in-3 **364**
 heksan 162, 170, 476
 heksasacharydy 595
 heksen-3-ol-1 **399**
 heksozy 568, 572, 641
 heksyty 442, 564
Helperich 570
Hell 490
 hemicelulozy 616, 629, 640
 hemocyjanina 707, 720
 hemoglobina 685, 706, 707, 714, 719, 720
Henne 187
 heparyna 643, **644**
 heptan 162, 170, **172**, 370, 476
Hess 613
 heteropolisacharydy 616, 640
 heterozydy 593
 hialuronidaza 643, 544
 histon grascy 707
 histony **719**
 histydyna 709, 711, 714, 717, 719, 723
Hofmeister 713
 homologia 57
 homopolisacharydy **616**
 hordeina 719
Howard 737
Hudson 555
 hydantoiny 683, 755
 hybrydyzacja 115
 hydrat chloralu 423, 487
 hydrazony 233, 234
 hydrazydy 277, **288**
 — aminokwasów 680
 hydroceluloza 631
 hydrokauczuki 360
 hydroksyaceton **573**
 hydroksyalanina **689**
 hydroksyaldehydy 487, 497, **541**, 559
 hydroksyaminokwasy **689**
 hydroksyketony 403, 441, 487, **559**
 hydroksykwas 268, 409, 410, 491, **496**,
 499, **503**, 504, 681
 — dwukarboksylowe **509**
 — nienasycone **524**
 hydroksylaktyny 508
 hydroksylizyna 710, 714
 hydroksyloamina 221
 hydroksymetanosulfonian sodowy 243
 hydroksymetylofurfural 568
 hydroksynitryle 497
 hydroksypolina 709, 710, 714, 723
 hydrokwasy 526
 hydroliza 281

 Idoza 548
 imid kwasu bursztynowego 464
 imidochlorki 278, 285
 imidoestry 277
 imidokwasy 277
 imidy 480
Ingold 140
Ingold — *Wosterwood* 349
 inkrement 480, 484
 insulina 706, 713, 714
 inulina 554, 580, 616, **636**
 inwersja 701
 inwertaza 606, 609
 iperyt 433
Irvine 543
 izobutan 159, 162, 369, 477
 izobutylen 172, 210, 332, **341**, 368, 378,
 382, 477
 izoleucyna **686**, 709, 714, 723
 izomeria 49
 — *cis-trans* 388
 — dynamiczna (tautomeria) 49
 — geometryczna 73, 388
 — optyczna 72
 — przestrzenna (stereoizomeria) 71,
 388
 izomery 49, 55
 izomery optyczne 72
 izonitrozoaceton 446, 645, 669
 izonitrozoketony 445
 izonitryle 180, 254, 258, 289, **290**, 478
 — , własności fizyczne 291
 izooktan **172**, 340, 365, 369
 izopentan 162, 477
 izopen 352, 355, 356, **357**, 359, 360, 382,
 418, 472
 izopropylidenoglikofuranoza 571

izopropyloetylen 339

izopulegol 403

izoseryna 703

izotrehaloza 602

Jackson 555

jednochloroetylen 390

jednohydroksymetylomocznik 760

jednooksym glioksalu 738

Jocicz 346

jodek acetylu 279

— allilu 359, 393, 437, 736

— etylenu 184

— etylu 169, 178, 182

— izopropylu 436

— metylenu 184

— metylu 178, 182, 452

— metylomagnezowy 318

— metylortęciowy 317

— winylu 390

jodki alkilów 178

jodoacetylen 395

jodocyjan 730

jodoform 186, 245

jodoheksan 543

jon karboniowy 377

jonony 404

Kadaweryna 454, 689

Kagan 379, 603

kakodyl 308

kanaryna 735

kanawanina 710

Kannonikow 480

kapolaktam 419, 677, 688, 725

kapron 686, 725

karbamid 748, 750

karbaminian amonowy 748

karbid 350

karbodwuimid 732

karbohydrazy 594, 603, 618

karboksylaza 207

karboksypeptydaza 696

karbylaminy 289, 290

kauczuk 357, 359

— GRS 381

kauczuki chloroprenowe 382

— neoprenowe 357

— syntetyczne 356, 360, 378

Kazanski 370, 421, 665

kazeina 706 707, 714, 720, 724

kefalina 668

Kekulé 46, 51

keratyna 714, 715

keteny 398, 405, 406

ketiminy 327

ketoazyny 234

ketobutanol 560, 573

ketoksymy 233, 251

ketole 671

ketonoaldehydy 645

ketonokwasy 411, 415, 497, 526, 539, 682

ketony 158, 183 191, 193, 201, 224, 226,

227, 228, 230, 251, 268, 283, 345,

396, 411, 425, 478, 482, 486, 498,

499, 531, 560, 570

— dwuwinylowe 404

— nienasycone 401, 486

— winyloalilowe 404

— , własności fizyczne 230

ketopentanol 562, 573

ketozy 544, 559

Kharasch 335

Kiliani 542, 544

kinetyka reakcji 141

Kirchhoff 616

klasyfikacja związków organicznych 80

klej karbinolowy 363

klupeina 707, 719

Knorr 538, 570, 601

kofeina 684, 754

kofermenty 209

kolamina 660, 667

Kolbe 17, 267

kolagen 713, 719

Kolli 543, 549, 601

kollidon 417

koloksylina 635

kondensacja aldolowa 239

— krotonowa 240

konfiguracja monoz 545

koniferyna 611

Königs 570, 601

Konowatow 164, 247

kopolimeryzacja 373

Kopp 479

- kopra 274
 korezyna 417
 Korszun 29
 kraking (krakowanie) 167, 173, 364
 kreatyna 684, 759
 kreatynina 759
 ksantanowodór 735
 Kricman 682
 ksantogienian celulozy 634, 635
 ksylany 575, 616
 ksylił 442, 575
 ksylochinon 446
 ksyloza 442, 548, 559, 575, 585, 640, 641
 Kuczerow 345
 Kuhn 362, 521
 kumen 341
 kupren 348, 421
 kwas acetaldehydodwusulfonowy 454
 — acetonodwukarboksylowy 540
 — acetonodwuszczawiony 540
 — acetylenodwukarboksylowy 473
 — acetylohydroksyloctowy 498
 — acetyloctowy 527, 669
 — adenozyndwufosforowy 207
 — adenozyntrójfosforowy 207, 582
 — adypinowy 419, 456, 458, 461, 465
 — akonitowy 472, 473, 524
 — akrylowy 399, 401, 412, 493, 502
 — aldehydoazelainowy 414
 — aldobionowy 643
 — aldobiurowy 642, 644
 — aldonowy 564
 — allofanowy 753
 — aminoadypinowy 712
 — aminobarbiturowy 757
 — aminobursztynowy 686
 — α -aminoglutaryny 686
 — α -aminoizokapronowy 685
 — α -aminoizowalerianowy 685
 — aminokapronowy 419, 679, 686, 688
 — β -aminokrotonowy 533
 — aminomasy 709
 — aminooctowy 679, 684
 — aminopropionowy 679, 685, 686
 — α -aminowalerianowy 679
 — angelikowy 408, 412, 413
 — arabinowy 508, 575
 — arabinowy 642
 — arachidowy 265, 274
 — kwas askorbinowy 584, 586
 — asparaginowy 686, 687, 710, 714, 723
 — azelainowy 458, 465, 525
 — azurowy 726
 — barbiturowy 754, 757
 — behenowy 265, 274, 439
 — brasydynowy 408, 412, 415
 — brasylowy 415, 458
 — bromobursztynowy 495, 509
 — bromofumarowy 470, 473
 — bromoizokapronowy 686
 — bromomaleinowy 470, 473
 — bromopropionowy 410, 703, 705
 — bursztynowy 455, 456, 457, 458, 464, 505, 509, 514
 — cerotynowy 265, 283, 274
 — chelidonowy 541
 — chloromasy 491, 503
 — chloromrówkowy 744
 — chlorooctowy 251, 463, 500, 684, 755
 — chloropropionowy 491, 493
 — chlorowalerianowy 491, 493
 — chondroitynosiarkowy 643, 644, 721
 — cukrowy 564, 578
 — cyjanooctowy 455, 464
 — cyjanowodorowy 269, 293
 — cyjanowy 732, 733, 739
 — cyjanurowy 733, 738, 753
 — cyklogeraniowy 416, 691
 — cytrakonowy 473
 — cytronelowy 402, 413
 — cytrynowy 466, 472, 523, 540
 — czteroacetylenodwukarboksylowy 474
 — czterohydroksystearynowy 416
 — dehydroaskorbinowy 586
 — dehydrooctowy 406
 — dekanodwukarboksylowy 458
 — dodekanodwukarboksylowy 458
 — dwuacetylenodwukarboksylowy 474
 — dwuacetylwinowy 514
 — dwuaminopimelinowy 712
 — dwuazobenzenosulfonowy 240, 709
 — dwuetylobarbiturowy 757
 — dwufosforoglicerynowy 208
 — dwuhydrogeraniowy 413

- kwask dwuhydroksybursztynowy 469
— dwuhydroksystearynowy 414, 439
— dwuhydroksywinyowy 514
— dwubromobursztynowy 469, 473
— dwubromofumarowy 473
— dwubromooctowy 349, 526
— dwubromopropionowy 412
— dwubromostearynowy 414, 415
— dwuchlorooctowy 491, 493, 526
— dwuketobursztynowy 514
— dwumetyloarsynowy 305, 308, 309
— dwumetylobursztynowy 455
— dwumetylomalonowy 455
— dwumetylowinyowy 605
— dwunitrosalicylowy 622
— ejkozanowy 274
— elaidynowy 408, 412, 414
— erukowy 408, 412, 414, 439
— enantowy 264, 544
— etylenodwuaminoczerooctowy 687
— etylenodwukarboksylowy 466, 467
— etylobursztynowy 455
— etylomalonyowy 455
— etylosiarkowy 191, 206, 213, 221
— formylooctowy 526
— fosforoglicerynowy 208
— fruktozo-1,6-dwufosforowy 582
— fruktozo-6-fosforowy 582
— ftalowy 452
— fuksynosiarkawy 240, 547
— fumarowy 467, 469, 473
— gadoleinyowy 439
— galaktonowy 580
— galakturonowy 563, 583, 584, 637, 638, 641
— geraniowy 403
— glicerynofosforowy 668
— glicerynowy 436
— glikoheptonowy 544, 562
— glikolowy 428, 444, 496, 498, 500, 526
— glikonyowy 544, 578, 579, 607
— glikozofosforowy 581, 582
— glikuronowy 490, 563, 583, 584, 643, 644, 645
— glioksalowy 426, 444, 489, 525, 540, 689, 709, 755
— glutaminowy 686, 687, 710, 714, 719, 723
kwask glutarowy 456, 458, 460, 465
— gronyowy 469, 513, 515
— gulonyowy 585
— heksadecenokarboksylowy 439
— heksadekanodwukarboksylowy 458
— heptonowy 507
— hipurowy 681
— hydantoinowy 755
— hydrakrylowy 496, 502
— hydroksyzimastyowy 498
— hydroksymalonowy 507
— hydroksymastyowy 503
— hydroksyoctowy 496
— hydroksypirogronyowy 436
— hydroksypropionowy 496, 498, 502
— hydroksystearynowy 414
— hydromukonyowy 473
— iminodwuocowy 687
— izobursztynowy 455
— izocyjanowy 732, 749, 751
— izocyjanurowy 738
— izokrotonowy 408, 412, 413
— izomastyowy 264, 490
— izowaleriannyowy 264
— jablkowy 468, 495, 509, 514
— jednobromobursztynowy 494
— jednobromooctowy 491
— jednochlorooctowy 422, 491
— jednochlorowcobursztynowy 468
— jednofluorooctowy 491
— jednójodooctowy 491
— jekorynowy 416
— β -jodopropionowy 493, 502, 503, 508
— kakodylowy 308, 309
— kamforosulfonowy 313
— kapronowy 264, 267, 544, 679
— kaprylowy 264
— kaprynowy 264, 274
— karbaminowy 748
— ketonostearynowy 415
— kojowy 590
— korkowy 456, 458, 465
— krotonowy 402, 408, 412
— ksylonowy 575
— ksylotrójmetoksyglutarowy 553
— laurynowy 264, 273, 439
— lewulinowy 403, 539, 568
— lignocerynowy 265
— linolowy 416

kwas maleinowy 467, 469

- malonowy 262, 454, 455, 456, 457, 458, 463
- mannocukrowy 578, 579
- mannuronowy 584
- margarynowy 265, 274
- masłowy 264, 267, 273, 476, 491
- melisowy 274
- melisynowy 265
- metakrylowy 408, 413
- metanodwusulfonowy 454
- metanotrójkarboksylowy 466
- metionowy 454
- metoksyoctowy 498
- metyloarsonowy 308
- metylobursztynowy 455, 513
- metyloetylooctowy 264
- metyloizoftalowy 527
- metylokapronowy 544
- metylomalony 455, 466, 467
- metylosiarkowy 221
- mezakonowy 473
- mezodwubromobursztynowy 469, 473
- mezosakowy 436, 489, 509, 539
- mezowinowy 469, 513, 516
- mironowy 612
- mirystynowy 265, 273, 439
- mlekowy 496, 498, 500, 526, 567, 581, 625, 703, 705
- moczowy 540, 754
- montanowy 274
- mrówkowy 242, 260, 262, 264, 267, 269, 290, 437, 454, 476, 499, 567, 568
- mukoitynosiarkowy 644
- mukonowy 473
- nadooctowy 272, 280
- nitroaminosalicylowy 622
- nitrooctowy 251, 489
- nitrowinowy 514
- nitrylotrójoctowy 687
- nonadekanodwukarboksylowy 458
- nonanodwukarboksylowy 458
- octowy 207, 245, 260, 264, 271, 280, 417, 457, 463, 476, 491, 498, 637, 643, 644, 679
- oksalurowy 754

kwas oksaminowy 463

- oleinowy 273, 408, 412, 413, 434, 439
- palmitynowy 265, 273, 274, 434, 439
- parabanowy 756
- pelargonowy 264, 415
- pikrynowy 251, 698
- pimelinowy 458, 465
- piorunowy 732, 737
- piogronowy 207, 292, 508, 513, 526
- pirolidynokarboksylowy 687
- propanóczterokarboksylowy 466
- propiolowy 399, 415, 474
- propano-1,2,3-trójkarboksylowy 466
- propionowy 264, 267, 410, 476, 490, 498, 508, 679
- purpurowy 756
- rodanowodorowy 734
- ruberytrynowy 611
- rycynoelaidynowy 525
- rycynolowy 439, 525
- sebacynowy 458, 466, 506
- stearynowy 265, 273, 274, 416, 434, 439
- szczawiooctowy 540
- szczawioowy 262, 269, 411, 428, 444, 454, 455, 458, 461, 500, 505, 526, 527, 544
- suberynowy 465
- śluzowy 580
- tartronowy 436, 508, 509, 540
- taryrynowy 416, 439
- taurocholowy 691
- tetrolowy 413, 415
- tiocyjanowy 734
- tiokarbaminowy 748
- trójchlorooctowy 488, 491, 493
- trójhydroksystearynowy 525
- trójkarballilowy 466, 473
- trójmetoksyglutarowy 605
- trójmetyloglikuronowy 643
- trójmetylooctowy 264, 490
- trójtłowieglowy 746
- tyglinowy 408, 511, 413
- undecylenowy 525
- urochloralowy 490
- uronowy 564, 641
- uwitynowy 527
- walerianowy 264, 267, 476, 679

kwas winowy 509, **513**, **515**, 544, 546
— woliurowy 756, 757
kwasy aldobionowe 597
— aldobiuronowe 584
— aldonowe 562
— alkiloarsonowe 306, 307, **308**
— alkilofosfonowe 306, **307**
— alkilosiarłkowe 197, **221**
— chlorowcotłuszczowe 262
— cukrowe 508, 563
— dwualkiloarsynowe 306, **308**
— dwualkilofosfinowe 306, **307**
— dwukarboksylowe 411
— — nasycone **454**
— dwutiowęglowe 746
— hydroksamowe 240, 278, **288**
— jednokarboksylowe 225, 226, **260**,
411
— — nienasycone **408**
— — wielohydroksylowe **507**
— jednotiowęglowe 745
— karboksylowe 193, 200, 278, 285,
289
— ksantogenowe **747**
— nienasycone 491, 492, 675, 683
— nitrolowe 249
— nukleinowe 720
— onowe 507, 563
— pektynowe 638
— poliacetylenowe 474
— poligalakturonowe 638
— sulfinowe **302**
— sulfonowe 62, 297, **301**, 362, 735
— tiosulfonowe **303**
— tiowęglowe 745
— tłuszczowe 490, 668
— uronowe 563, **582**, 640, 641
— wielokarboksylowe **454**
— winowe **510**
kwasy winyllooctowy 408
kwasy, własności fizyczne 264, 265

Laar 293
Ladenburg 309
laktamy 683
laktoglobulina 714
laktony 410, 493, 499, **503**, 504, 508
laktoza 597, 608
laktydy 499

Landolt 480
Landsberg 665
lantionina 690, 691, 710
Lavoisier 14, 15
lateks 359
— syntetyczny 381
Le Bel 70
Lebiediew 207, 375, 378
lecytyny 441, 668
legumina 719
Letni 369
leucyna 685, 709, 711, 714, 717, 723
leukocyty 719
lewoglikozan **587**
Libreich 490
lichenina 616, **637**
liczba cetanowa **172**
— oktanowa **172**
Liebig 29, 38, 49, 206, 487, 502, 737
lignina 205, 629
likopen **361**
liksoza 548
linalool 400, 403
lipoproteidy **721**
lizyna 688, 710, 714, 717, 719, 723
Lobry de Bruyn 567
Loschmidt 51
Lowitz 13
luizyt 395

Magnetyczna skręcalność cząsteczkowa
482
— — właściwa 482
magnezoalkile 319
magnezoorganiczne pochodne acetylenu
415
Malaprade 555
malonylomocznik 754
maltaza 204, 607, 619
maltoza 204, 596, 597, **607**, 618, 620, 622,
623, 626
Manasseina 206
Mandelsztam 93
mannany 616
manneotetroza 609, **610**
mannit 442, 560, 578, 579, 581
mannoza 442, 546, 548, 560, 566, 567,
578, 580, 590, 640
Marchlewski 601

- Marckwald 517, 519
Markownikow 24, 67, 122, 133, 392, 465
materiały pędne 171
mazut 171, 364, 365
McKenzie 517, 519
medinal 757
Meerwein 215
Meisenheimer 501
melamina 740
melasa 606
melibioza 609
melicytoza 609, 610
melitrioza 609
merkaptan etylowy 296
— laurylowy 297
— metylowy 296, 297
merkaptany 236, 295, 296, 325, 303, 417, 735, 747
merkapydy 296, 297, 325
mersole 302
„meta“ 244
metachloral 487
metaldehyd 244
metaloproteidy 720
metameria 213
metan 162, 167, 173, 185, 325, 349, 350, 366, 476
metanal 241
metanol 202, 380
metionina 690, 691, 710, 714, 723
metoda Borodina 752
— Cariusa 28
— cyjanohydrynowa 673
— Czugajewa — Cerewitinowa 537
— Dumasa 31
— ebulioskopowa 35
— Kjeldahla 32
— krioskopowa 35
— ksantogenowa Czugajewa 747
— Liebiga 752
— magnetochemiczna 94
— parachory 94
— Pregla 29
— przesunąć optycznych 704
— V. Meyera 34
metoksyl 277
metody badań substancji organicznych 25
metody oczyszczania substancji organicznych 25
— ustalania budowy cząsteczek 75
metyl 153, 366
metylal 242
metylen 328
metylenitan 17
metylidyn 342
metyloacetylen 347
metyloamina 255, 258, 654, 729
metyloarsyna 307
metylobutadien 352
metylobutanol 196, 197
metyloceluloza 634
metylochlorosilan 311
metylocykloheksan 370
metylodwuchlorosilan 311
metyloetyloketon 210, 230, 245, 358, 403, 419, 560
metylofenylohydrazyna 565
metylofosfina 307
metylofurfurol 568
metyloglicyna 684
metyloglikol 684
metyloglikozyd 549, 550
metyloglikozydy 553
metylogliksal 645
metyloguanidyna 759
metyloheptenon 403
metyloizoksazolon 532
metyloizomocznik 753
metyloizopropenyloketon 403
metylokarbylamina 291
metylokauczuk 358, 379
metyloketen 406
2-metylo-3-ketobutanol-1 560, 573
metylonaftalen 172
metylopenten 329
metylopentozy 568, 641
metylopropanol 196, 210
metylosilan 310
metylowinyloketon 403, 420, 573
Meyer K. 537, 613, 623, 625, 628
Meyer W. 247
mezytylen 347
Midglay 187
Mienszutkin 198
mieszaniny azeotropowe 26
mikroprojektor elektronowy 91

- mioglobina 716
miozyna 706, 714, 719
mircen 361
mirozyna 612, 736
mocznik 731, 732, 748, 750, 751
Moldawski 370
moment dipolowy 87, 655
monomery 371
mononukleotydy 720
monosacharydy 542, 552, 559, 611
monozoimina 591
monozy 542
morfina 502
Moureu 474
mrówczan sodowy 402, 461
mrówczany 478
mucyny 720, 721
mukoidy 720, 721
mukopolisacharydy 584, 591, 616, 643
muskaryna 669
mutarotacja 547
mydła 275, 440
— anionowe 258
— kationowe 258
- Nadkwasy organiczne 277, 280
nadtlenek acetylu 280
— benzoilu 376, 381
— etylu 218
— metylu 218
— pseudobutylu 218
nadtlenki kwasów 277, 280
— organiczne 218, 376
nafta 170, 364
naftalen 169, 652
nafteny 24
napiecie powierzchniowe 483
Nazarow 404
Nef 294, 348, 349
nekale 381
neoheksan 162, 171, 365, 369
neopentan 162, 171
neopren 382
nerol 400, 403
Neuberg 207, 645
neuryna 667
neutronografia 91
Newland 347
Niesmiejjanow 133, 135
nikiel Raneya 158
ninhydryna 683
nitrouretany 750
nitroamid 750
nitroceluloza 439
nitroetan 165, 248, 272
nitroetanol 660
nitroform 451
nitrogliceryna 436, 439
nitroguanidyna 758
nitrohydroksyloamina 240
nitrometan 165, 248, 249, 251, 489, 660, 737
nitrouretany 750
nitrowęglowodory 248
nitrozoaminy 257
nitrozoetyloamidy 670
nitrozometyloamidy 670
nitrozometylomocznik 670
nitrozometylouretan 670, 750
nitrozouretany 750
nitrozwiązki drugorzędowe 250
— pierwszorzędowe 249
— trzeciorzędowe 250
—, własności fizyczne 248
nitryle 180, 262, 269, 277, 287, 289, 291, 478, 480, 562
— ketonokwasów 526
— kwasów heksonowych 563
— — onowych 564
nitryl kwasu acetylenodwukarboksylo-
wego 474
— — adypinowego 419
— — akrylowego 420
— — aminomalonowego 729
— — glikoheptonowego 544
— — mrówkowego 269, 729
— — szczawiowego 726
nonozy 562, 572
norleucyna 709
norwalina 709
nukleoproteidy 719, 720
nukleozydy 611
nylon 725
- Objętości molowe 478
ocet 271
octan amylu 283
— celulozy 634

octan etylu 244, 282, 283, 540
— izopropenylu 398
— winylu 398, 418
odczynnik Schweitzera 630
— Twichella 440
oksamid 463
oksyceulozy 633
oksyhemoglobina 720
oksym cykloheksanonu 677
— fosgenu 744
— kwasu glioksalowego 738
oksymy 233
— heksoz 563, 564
oktan 162, 170, 476
oktatrien 362
oktatrienal 362
olbrot 274, 283
olefiny 328, 341
olej arachidowy 274
oleje 364
olej fuzlowy 205
oleje solarowe 170
olejki gorczyczne 734, 735, 736
olej palmowy 274
— turecki 525
oleodwustearynian 439
oligosacharydy 594, 595, 611
Oppenauer 238
ornityna 688, 710, 723, 780
ortoestry 277, 283
— kwasów tłuszczowych 326
ortokwasy 434
órtomrówczan etylu 228
osazony 565
osazon metyloglioksalu 645
osony 565
osotriazole 566
Ostromyslenski 356
ośmioacetylosacharoza 606
ośmioacetylotrehaloza 602
ośmiochloropropan 187
ośmiometylenodwuamina 453
ośmiometylomaltoza 599
ośmiometylosacharoza 604
ośmiometylotrehaloza 599
ośmiooctan celobiozy 632
oznaczanie azotu 31
— chlorowców 30
— ciężaru cząsteczkowego 34

oznaczanie fosforu 33
— metali 33
— siarki 30
— tlenu 32
— węgla 29
— wodoru 29
ozokeryt 171
ozonki 338

Palmiton 230
palmitonitryl 291
Paneth 366, 367, 384
Paracelsus 10
parachora 94, 483
parafina 171, 274
parafiny 153
paraformaldehyd 241
paraldehyd 244
Pasteur 71, 206, 513, 515, 516
Pauling 137
Pechmann 670
Pelouse 434
pektyny 584, 616, 629, 637
pełny acetal 558
pentadien 352
pentaerytryt 442
pentan 162, 170, 476, 477
pentanol 196, 197
pentanolid 504
pentasacharydy 595
pentozy 629
pentozy 568, 574, 641
pentryt 442
pentyty 442, 564
pepsyna 706, 711, 714, 719
peptony 711
peptydazy 696, 711
peptydy 712
perfluoroetan 188
perfluoroheksadekan 188
perfluorometan 188
perfluoroparafiny 188
perfluoropropan 188
periston 417
Perkin 45
perlon 725
Phillips 299
Pictet 587, 607
pięcioacetyloglikoza 558, 569

- pięciometyloglikoza 558
pięcioacetyloheksy 568
pięciometylenodwuamina 453, 454
pinakoliny 429
pinakony 231, 379, 425, 426, 427, 428
piperazyna 453, 698
piperylen 352
piran 554
piranozy 551
piranozydy 555, 570
pirazyna 669
pirol 465
pirolidyna 465
piroliza 167, 369
piroksylina 635
plasteiny 721
Plate 370
pochodne węglowodorów 82
podtlenek węgla 407
polaryzowalność 87, 141
polialdehydy 443
polibutadien 372
polichlorek winylu 393
polieny 240, 361
polietylen 340
poliglikole 429
poliizobutylen 341
poliizobutyleny 382
poliketony 443
polimer czterofluoroetylen 395
polimery 238
polimeryzacja emulsyjna 377
— związków nienasyconych 371
poliozy 542
polipeptydy 691
polisacharydy 542, 562, 593
polisiloksany 311
Pope 313
półacetal 558
półacetalowa grupa wodorotlenowa 558
półaldehyd kwasu mezoksalowego 436
prawo rodników 63
prawo stosunków stałych 48
Priestley 14
proces termoforowy 365
prolaminy 719
prolina 709, 710, 714, 719, 723
promień atomowy 649
— międzycząsteczkowy 649
propadien 352, 353
propan 158, 162, 366, 369, 476
propanodiol 427
propanol 196, 209, 435
propanotriol 434
propen 329, 332
propionamid 284
propionitryl 291
propionyl 277
propyl 367
propylen 328, 332, 337, 341, 368, 369, 434, 435
propylenodwuamina 451
propylenodwuamina-1,2 453
propylokarbylamina 291
protaminy 719
proteidy 718, 719
proteiny 705, 718
protopektyny 638
Prout 750
próba Beilsteina 28
— Lassaigne'a 27
prunazyna 611, 612
przeaminowanie 682
przegrupowanie Beckmanna 677
— Curtiusa 254
— pinakolinowe 429
przekształcenie Waldena 495, 685, 700
przegrupowanie wewnątrzcząsteczko-
we 64
pseudobutylen 332, 379, 389
pseudojonon 400, 404
pseudokwasy 249
pseudonitrole 250
pseudozasady 249
ptomainy 454, 689
ptyalina 618
punkt izoelektryczny 678
puryna 754
putrescyna 454, 689

Racematy 73
recemizacja 494
rafinoza 609
Raman 93, 661
ramnoza 576, 641, 642
Rast 36
reakcja Adamkiewicza 709
— Angelego 240
— biuretowa 695, 708
— Brauna 730, 753

- reakcja Cannizzaro 526
- Claisena 447
 - cyjanohydrynowa 507
 - Gabriela 452
 - Hofmanna 253, 254, 452
 - hydrolizy 197
 - Kizniera — Wolffa 234
 - Kolbego 159
 - kondensacji 239
 - ksantoproteinowa 708
 - Kuczerowa 227
 - Meerweina-Ponndorfa 237
 - Millona 708
 - ninhydrynowa 683
 - odaminowania 682
 - Pauliego 709
 - pikrynowa 709
 - Sakaguczi 709
 - Schiffa 547
 - Tiszczarki 237
 - Wagnera 193
 - Wurtza — Fittiga 158, 180
 - wzrostu łańcucha 376
 - Zajcewa 193
- reakcje alkilowania 222
- charakterystyczne (typowe) 76
 - degradacji 160
 - heterolityczne 145
 - homolityczne 145
 - kondensacji 238
 - metalepsji 164
 - podstawienia 164
 - polimeryzacji 238
 - wolnorodnikowe 145
- redukton 600
- Reformatski 498
- refrakcja molowa (cząsteczkowa) 87, 479
- reguła Markownikowa 335
- Eltiekowa 396
- rentgenografia 89
- retrogradacja 620
- Rice 365
- rodan 735
- rodinol 399, 402
- rodniki 61
- drugorzędowe 175
 - metylowe 367
 - pierwszorzędowe 175
 - trzeciorzędowe 175
- rodnik kwasowy 276
- rongalit 243
- ropa naftowa 24, 169, 170, 356
- Rossini 476
- Roth 480
- Rouelle 750
- Rozanow 547, 700
- rozszczerpienie ketonowe ketonokwasów 536
- kwasowe ketonokwasów 535
- roztwór Fehlinga 514
- różnica homologiczna 58
- rtęć piorunująca 737, 738
- Rudniew 369
- rutyna 611
- ryboza 548, 575
- rycynaza 282, 440
- Sabatier 158, 172, 201, 335, 421
- sacharoza 597, 603, 604, 610
- Sadikow 698
- salicyna 611, 714, 719
- saponiny 584, 611
- sarkozyna 684
- Scheele 14, 434, 501, 513
- Scheibler 407
- Schlenk 318, 366
- Schorlemmer 7, 384
- Schwab 522
- selenki alkilowe 303
- selenomerkaptany 303
- semikarbazony 233, 235
- semikarbazyd 760
- Senderens 158, 421
- seryna 689, 705, 710, 714, 717, 723
- siarczan etylowy 221, 222, 454
- metylortęciowy 321
 - metylowy 221, 222
- siarczany alkilowe 295
- siarczki alilu 399
- chloroetylowy 432
 - dwumetylowy 301
 - dwuwinylny 398
- siarczki alkilowe 295, 297, 301
- winylowe 417
- silanodiole 311
- silanole 311
- silanotriole 311
- silany 309, 310
- silikole 311
- silikony 311

- Simonis* 326
Sjemionow 147
skatol 297
skleroproteiny 719
Skraup 549
skręcalność magnetyczna płaszczyzny polaryzacji 482
skrobia 204, 210, 577, 581, 594, 616
— rozpuszczalna 618
— zwierzęca 625
skwalen 361
słownictwo dwuchlorowcoalkanów 182
— węglowodorów nasyconych 153, 155
smary 364
smoły 629
sodoaceton 245
sodoalkile 319
sodobenzyl 253
sole alkilomagnezowe 180, 192
— amidyn 290
— amin 256
— Buntego 303
— imidoestrów 290
— kwasu octowego 272
— Seignette'a 515
— trójkilosulfoniowe 300
sorbit 442, 579, 581, 586
sorboza 586
smoła pogazowa 23
spektroskopia 92
spermacet 212
spongina gąbki 719
sposób Zjelinskiego — Volharda 268
sprężenie 126
— π, π 133
— π, σ 133
— σ, σ 133
stachioza 610
Stahl 12, 13, 271
stały spirytus 242, 244
stan przejściowy 143
stany walencyjne 116
Staudinger 360, 374, 407, 613
stearon 230
stearonitryl 291
stearyna 273
steelon 686
stereochemia pochodnych etylenu 386
stereoizomeria 71, 313
steryny 420
streptomycyna 576, 592
streptoza 576
strychnina 502
stybiny 304, 309
styren 373, 381, 421
substancje huminowe 22
Sugden 483
sucha destylacja 22
sukcynimid 464
sukcynimidek sodowy 465
sulfamidy 302
sulfochlorki 302
sulfon 433
sulfonale 300
sulfonowanie węglowodorów nasyconych 165
sulfony 62, 299, 303
sulfotlenki 298, 433
Svedberg 375, 631
synigryna 612, 736
synteza asymetryczna 518
— Conrada 459
syntezy alkinolowe 418
— enzymatyczne 603
syntol 173, 194
system dualistyczny 43
— unitarny 43
szare wapno 271
szczawian etylu 497, 540
szczawiań 462
szeregi homologiczne 57
— izologiczne 59
— steryczne 700
sześciobromoetan 187
sześciochloroetan 187, 395
sześcioetylodwuołów 323
sześciometylenoczteroamina 241, 242, 761
sześciometylenodwuamina 419, 453
sześciometyloaceton 245
sześciometyłodwusilan 310
sześciometyloetan 161
Sziłow 147
Szorygin 319
Szostakowski 228, 398, 417
średni ciężar cząsteczkowy 373
średnia jednostka łańcucha 615
Tabun 307
takadiastaza 641

- taloza 548, 580
Tanret 550
tauryna 691
tautomeria 49, 249, 293
— amidowa 756
— keto-enolowa 531
— monoz 556
teflon 395
tellurki alkilowe 303
Tenney 521
teobromina 754
teoria budowy związków chemicznych
Butlerowa 45, 69
— flogistonu 12
— elektrochemiczna Berzeliusa 37
— mezomerii Ingolda 137
— oktetów 98
— reakcji łańcuchowych 147
— rezonansu Paulinga 137
— rodników 37
— stanu przejściowego 143
— stereochemiczna 69
— typów 41
terpentyna 357
terpeny alifatyczne 361
terpineol 400
tetradekaheksaen-2,4,6,8,10,12 362
tetrahydrofuran 554
tetrahydropiran 554
tetrasacharydy 595, 609
tetronal 300
tetrozy 574
tetryty 442, 564
Thiele 385, 672
Tierentjew 522
tioacetale 236, 300
tioalkohole 295
tioamidy 278
— kwasu mrówkowego 292
tiodwuglikol 432
tioeter dwuallilowy 399
— dwuwinyłowy 398
tioetery 295, 297
tioformaldehyd 736
tiofosgen 746
1-tioglikoza 613
tiokol 184, 506, 507
tiokwasy 277, 278, 327
tiomocznik 731, 748, 757
tiosemikarbazon 235
tiosemikarbazyd 760
Tiszczenko 193
tlenek dwualkilocynowy 322
— etylenu 431, 561, 573
— kakodylu 308
— mezytylu 240, 403, 573, 645
— pięciometylenu 430
— trójmetylofosfiny 305
tlenki fosfin 304
— olefin 338
tlenochlorek węgla 742
tlenosiarczerek węgla 736, 745, 747
tłuszcze 465, 629
Tollens 543, 549, 551
toluen 370
torf 23
tran 441
trehaloza 595, 597, 604
treonina 689, 710, 714, 723
treoza 548, 574
trional 300
trisacharydy 595, 609
Tropsch 173
trójacetonamina 404
trójazotan gliceryny 438
trójbromohydryna gliceryny 440
trójbromopropan 399
trójchlorek kakodylu 309
— metylcynowy 323
1,2,2-trójchloroetan 394
trójchloroetylen 394, 422
trójchloronitroetan 251
trójchloropropan 434
trójerukonian 441
trójetanoloamina 667
trójetyloglin 321
trójetylotal 321
trójizobutylen 340
trójketohydrinden 683
trójmetylenodwuamina 451, 453
trójmetyloamina 255, 258, 315, 727
trójmetyloamylopektyna 623
trójmetyloamyoza 620
trójmetylobizmut 309
trójmetylobutan 172
trójmetyloetylen 338, 339, 357
trójmetylofosfina 307
trójmetylofruktofuranaza 636
trójmetylogalaktoza 643
trójmetyloglikopiranoza 620

- trójmetryloglikopiranozy 623, 626, 631
trójmetryloglikoza 621, 624
trójmetryloglin 321
trójmetrylokarbinol 195, 210
trójmetrylobenzen 347
2,2,3-trójmetrylopentan 162, 172, 340, 369
trójmetrylopenten 333, 340, 378
trójmetrylostybina 309
trójmirystynian 441
trójnitroceluloza 635
trójnitrometan 451
trójoleinian 441
trójpalmitynian 440, 441
trójstearynian 437, 440, 441
trójtioformaldehyd 736
trypsyna 711
tryptan 172, 365
tryptofan 709, 711, 714, 723
tymol 620
tyroksyna 710
tyrozyna 708, 709, 710, 714, 717, 723
- Upłynnianie paliwa stałego 173
uramil 757
ureazy 751
ureidy 753
uretany 744, 749
urotropina 242, 761
utlenianie węglowodorów nasyconych 166
uwodornianie rozpadowe 173
uwodornienie tłuszczów 441
- van Ekenstein* 550, 567
van't Hoff 70, 374, 386, 387, 389, 390
Volhard 490
- Wagner* 316, 338, 435
Walden 494
walerolaktam 688
walerolakton 503, 504
waleronitryl 291
walina 685, 709, 714, 723
Walker 751
wartościowość pierwiastków 46
— szcążkowa 385
wazelina 170, 364
węgiel 22
— brunatny 23
— kamienny 23
węglowodany 541
— proste 542
— złożone 542, 593
węglowodory 326, 482
— alifatyczne
— aromatyczne 421
— dienowe 353
— etylenowe 177, 190, 343
— —, własności fizyczne 332, 333
— nasycone 153, 176, 178, 182, 267, 269, 302, 324, 331, 334, 368, 369
— —, własności fizyczne 162, 163
— nienasycone 157, 169, 183, 200, 214, 257, 260, 301, 328
— szeregu acetylenowego 342, 344
— — etylenowego 328, 425
— —, własności fizyczne 178, 179
weronal 757
Wheland 138
wiązania peptydowe 708
— podwójne izolowane 353
— — skumulowane 353
— — sprzężone 126, 353
wiązanie π 116, 386
wiązanie σ 115, 386
— amidynowe 716
— aromatyczne 120
— atomowe 99, 101
— elektrowalencyjne 100
— heteropolarne 99, 100
— homeopolarne 101
— jednoelektronowe 111
— jonowe 100
— koordynacyjne 104
— kowalencyjne 99, 101
— podwójne 58
— potrójne 59
— semipolarne 106, 246
— spolaryzowane 99
— trójelektronowe 111
— wodorowe 110
wicjanoza 597
wielochlorowcowe pochodne etylenu 394
Williamson 213, 214
Willstätter 335, 400
winyloacetylen 347, 362, 420
winylobenzen 373
winylocykloheksen 375
winyloetynylokarbinole 405
winylogia 129

- wiskoza 635
Wislicenus 389
witamina C 584
włókno kapronowe 419
— nylonowe 419
wodoronadtlenek izopropylowy 217
— metylu 217
— pseudobutyli 217
wodoronadtlenki organiczne 216
wodorotlenek czterometyloamoniowy 259
— metylortęciowy 321
— trójmetylosulfoniowy 301
Wöhler 16, 17, 38, 49, 350, 732, 750
wosk chiński 274, 283
— japoński 274
— montana 274
— pszczeli 274, 283
— ziemny 171
wpływ indukcyjny 125
— wzajemny atomów (w cząsteczkach) 65
Wurtz 255, 425, 434, 440
wzory budowy 56
— sumaryczne 33
wzór Lorentza — Lorenza 479
wykrywanie azotu 27
— chlorowców 28
— fosforu 28
— siarki 28
— tlenu 28
— węgla 27
— wodoru 27
wysalanie 275
wyższe polisacharydy 613
Zajcew 298, 316
zaprawianie tkanin 273
zasada Pauliego 112
zasady pirydynowe 233
— seleniowe 303
— sulfoniowe 301
zeina 714, 719, 723
zieleń miedziana 273
— paryska 273
Zinin 250
zjawisko Ramana 93, 662
Zielinski 421, 490, 698
związki acykliczne 81, 82
— aromatyczne 82
— chelatowe 449
— cynkoorganiczne 157, 250, 312, 325, 497
— dwuazowe 669
— dwuazowe alifatyczne 367
— dwuchlorowcowe 335
— Grignarda 180
— heterocykliczne 82
— izocykliczne 81
— izonitrowe 249, 251
— kadmoorganiczne 320
— kakodylowe 308
— karbonylowe 192
— kleszczowe 449
— liitoorganiczne 312
— magnezoorganiczne 157, 201, 228, 232, 312, 317, 326, 346, 406, 425, 498
— metaloorganiczne 180, 191, 227, 232, 262, 315, 318, 360, 367, 378, 420, 497
— nadtlenowe 216
— nienasycone 334
— nitrowe 62, 179, 246, 255
— oksoniowe 215
— ołwioorganiczne 223
— organiczne cyny 321
— organiczne ołowiu 321
— parafinowe 81
— racemiczne 73, 515
— rtęcioorganiczne 321
— seleniowe 314
— sodoorganiczne 262
— sulfoniowe 300, 314
— telluroniowe 303
— tłuszczowe 81
zymaza 207, 501
Zelatyna 707, 714, 723
żelazocyjanek potasowy 727
żelazocyjanek potasowy 727, 728, 732
żywice gliptalowe 506
— polichlorowinyłowe 393
— poliamidowe 421

Państwowe Wydawnictwo
Naukowe

Wydanie 1. Nakład 5115 egz.
Ark. wyd. 60, druk. 49,5. Papier
druk. sat. V kl. 70 g. 70x100
Oddano do składania 15.3.56.
Podpisano do druku 2.3.57.
Druk ukończono 22.3.57. Nr
zamów. 415a/56 Nr B-011.
Cena zł 70.—

Drukarnia im. Rewolucji
Październikowej - Warszawa